



Podstawy spektrometrii mas i spektroskopii IR

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Spis treści

Wstęp	7
Cześć 1 - spektrometria mas	8
Podstawy spektrometrii mas	8
Metody jonizacji	9
Metody jonizacji w fazie gazowej	9
Interpretacja widm	13
Rozpoznawanie piku jonu molekularnego	14
Fragmentacja	16
Przegrupowanie McLafferty'ego	45
Widma mas niektórych klas związków organicznych	49
Węglowodory	49
Nasycone	49
Alkeny	51
Aromatyczne	52
Związki hydroksylowe	53
Alkohole	53
Etery	56
Alifatyczne	56
Aromatyczne	57
Ketony	58
Cykliczne	59
Aromatyczne	59
Aldehydy	60

Alifatyczne	60
Aromatyczne	61
Kwasy karboksylowe	62
Alifatyczne	62
Aromatyczne	63
Estry kwasów karboksylowych	64
Alifatyczne	64
Benzytowe i fenyłowe	66
Kwasów aromatycznych	67
Aminy.....	68
Alifatyczne	68
Aminy.....	68
Aminy alifatyczne.....	68
Cykliczne.....	70
Aromatyczne	70
Amidy.....	71
Alifatyczne	71
Aromatyczne	72
Związki halogenowe	73
Chlorki alifatyczne	74
Bromki alifatyczne	75
Jodki alifatyczne.....	75
Fluorki alifatyczne	75
Halogenki benzyłowe	76

Halogenki aromatyczne	76
Podsumowanie	76
Część 2 - Spektroskopia w podczerwieni	77
Teoria	77
Aparatura	77
Charakterystyczne pasma drgań w widmach IR	77
Alkany	77
Drgania rozciągające C–H	77
Drgania zginające C–H.....	78
Alkany rozgałęzione	78
Cykloalkany	79
Drgania rozciągające C–H	79
Drgania zginające C–H.....	79
Alkeny	79
Drgania rozciągające C=C.....	79
Cykloalkeny	80
Egzocykliczne wiązania podwójne.....	80
Układy sprzężone	80
Układy skumulowane (alleny)	80
Drgania rozciągające C–H w alkenach.....	80
Drgania zginające C–H w alkenach	81
Alkiny	81
Drgania rozciągające C≡C.....	81
Drgania rozciągające C–H	81

Drgania zginające C–H	82
Węglowodory aromatyczne	82
Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne	82
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	82
Alkohole i fenole	83
Fenole	83
Etery	84
Nadtlenki alkilowe	85
Epoksydy	85
Ketonowe i aldehydowe grupy karbonylowe	85
Ketony	85
Aldehydy	87
Drgania rozciągające C=O	87
Drgania rozciągające C–H	88
Kwasy karboksylowe	88
Drgania rozciągające O–H	88
Drgania rozciągające C=O	89
Drgania rozciągające C–O i zginające O–H	90
Anion karboksylanowy	90
Estry i laktony	91
Drgania rozciągające C=O	91
Drgania rozciągające C–O	92
Halogenki kwasowe w widmach IR	92
Bezwodniki kwasów karboksylowych	93

Drgania rozciągające C=O	93
Drgania rozciągające C–O	93
Amidy i laktamy	94
Drgania N–H.....	94
Drgania C=O (I pasmo amidowe)	94
Drgania N–H zginające (II pasmo amidowe).....	95
Inne drgania	95
Laktamy.....	95
Aminy.....	96
Drgania rozciągające N–H.....	96
Drgania zginające N–H	96
Drgania rozciągające C–N	97
Sole amoniowe	97
Drgania rozciągające N–H.....	97
Drgania zginające N–H	98
Wskazówki przy analizie nieznanego widma IR.....	98
Literatura (ACS):.....	99

Wstęp

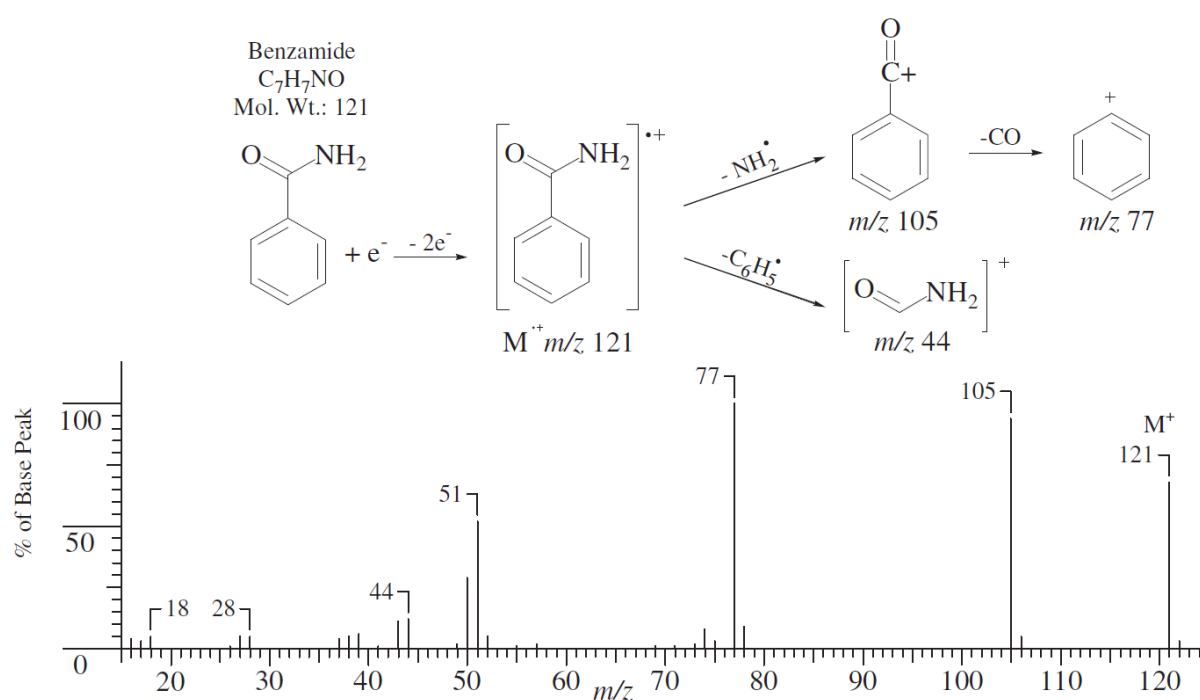
Skrypt powstał na potrzeby prowadzonego przeze mnie przedmiotu: „Spektrometria mas i spektroskopia w podczerwieni” dla studentów II roku Katedry Chemii, Wydziału Nauk Chemicznych i Przyrodniczych, Akademii Tarnowskiej.

Cześć 1 - spektrometria mas

Podstawy spektrometrii mas

Zasada działania spektrometrii mas jest stosunkowo prosta i opiera się na trzech głównych etapach: jonizacji, rozdziale jonów oraz detekcji. W pierwszym kroku analizowany związek chemiczny ulega jonizacji, czyli przekształceniu w naładowane cząstki. Następnie powstałe jony są rozdzielane w zależności od stosunku ich masy do ładunku (m/z). Ostatnim etapem jest rejestracja liczby jonów o określonych wartościach m/z , co prowadzi do uzyskania widma masowego.

Jedną z najczęściej stosowanych metod jonizacji jest jonizacja elektronami (EI). W tej technice cząsteczki badanego związku w fazie gazowej są bombardowane wiązką elektronów o wysokiej energii (70 eV). W wyniku tego procesu dochodzi do wybitcia elektronu z cząsteczki i powstania dodatnio naładowanych jonów. Uzyskane jony są następnie rozdzielane według wartości m/z , a ich sygnały rejestrowane w postaci widma. Aby lepiej zobrazować ten proces, na rysunku 1 przedstawiono widmo masowe EI benzamidu. Widmo to ma postać wykresu, w którym na osi poziomej znajduje się stosunek masy do ładunku (m/z), natomiast na osi pionowej intensywność sygnału, proporcjonalna do liczby zarejestrowanych jonów.



Rysunek 1. Widmo mas EI benzamidu. Schemat fragmentacji wyjaśnia powstawanie istotnych jonów. [1]

Pik obserwowany przy $m/z = 121$ odpowiada jonowi molekularnemu, czyli cząsteczce, która utraciła jeden elektron w wyniku bombardowania elektronami. Jest to tzw. jon molekularny (M^+). W wyniku dostarczenia energii jon ten znajduje się w stanie wzbudzonym i może ulegać dalszym przemianom,

prowadząc do powstania szeregu jonów fragmentacyjnych. Mechanizmy powstawania wybranych fragmentów również zilustrowano na rysunku 1.

W praktyce spektrometr mas bardzo często współpracuje z technikami chromatograficznymi, takimi jak:

- chromatografia gazowa (GC-MS),
- chromatografia cieczowa (LC-MS).

Takie połączenie umożliwia jednoczesne rozdzielenie mieszaniny oraz identyfikację jej składników.

Spektrometria mas znajduje szerokie zastosowanie zarówno w analizie związków znanych, jak i nieznanymi. W przypadku substancji o znanych widmach identyfikacja polega na porównaniu otrzymanego widma z widmami zgromadzonymi w bazach danych [2]. Wysoki stopień zgodności stanowi silny dowód potwierdzający tożsamość związku i jest akceptowany nawet w analizach o znaczeniu prawnym.

W przypadku związków nieznanymi interpretacja widma opiera się na:

- identyfikacji jonu molekularnego,
- analizie schematów fragmentacji,
- wykorzystaniu danych z innych technik spektroskopowych, takich jak IR czy NMR.

Celem niniejszego rozdziału jest nauczenie czytelnika praktycznego wykorzystania spektrometrii mas do określania struktury związków chemicznych. Bardziej szczegółowe informacje oraz inne zastosowania tej techniki można znaleźć w specjalistycznych podręcznikach oraz zbiorach widm.

Metody jonizacji

Istnieje bardzo wiele metod jonizacji stosowanych w spektrometrii mas, w tym również techniki wysoce specjalistyczne. Z uwagi na ich różnorodność nie jest możliwe omówienie wszystkich, dlatego zwykle koncentruje się na najczęściej wykorzystywanych podejściach. Wśród nich wyróżnia się trzy główne grupy: jonizację w fazie gazowej, jonizację połączoną z desorpcją oraz jonizację zachodzącą podczas odparowania próbki.

Metody jonizacji w fazie gazowej

Metody jonizacji w fazie gazowej należą do najstarszych technik stosowanych w spektrometrii mas, jednak wciąż znajdują szerokie zastosowanie. Można je stosować do związków, które wykazują choćby niewielką prężność par (rzędu około 10^{-6} tora) oraz są stabilne w temperaturze parowania. Kryteria te spełnia wiele niejonowych związków organicznych o masach cząsteczkowych do około 1000 u.

Jonizacja elektronami (EI)

Najbardziej rozpowszechnioną metodą generowania jonów jest jonizacja elektronami (EI). W tej technice cząsteczki próbki w fazie gazowej są bombardowane elektronami o energii około 70 eV. Zderzenie powoduje wybite elektronu z cząsteczki i powstanie kationorodnika, czyli jonu molekularnego.

Ponieważ energia jonizacji większości związków organicznych jest znacznie niższa (zwykle poniżej 15 eV), nadmiar energii przekazany cząsteczce prowadzi do jej wzbudzenia. Energia ta może zostać zużyta na rozerwanie wiązań chemicznych, których energie dysocjacji mieszczą się w zakresie kilku elektronowoltów.

W efekcie dochodzi do intensywnej fragmentacji cząsteczki. Proces ten:

- ma charakter powtarzalny,
- jest specyficzny dla danego związku,
- może być przewidywany na podstawie znanych reguł.

Dzięki temu widma EI zawierają bogate informacje strukturalne i mogą służyć do identyfikacji związków.

W niektórych przypadkach nadmiar energii jest na tyle duży, że jon molekularny ulega niemal całkowitemu rozpadowi. Aby zwiększyć jego intensywność, można obniżyć energię elektronów, co ogranicza fragmentację. Należy jednak pamiętać, że zmienia to charakter widma i utrudnia porównanie z widmami referencyjnymi.

Jonizacja elektronami jest najczęściej kojarzona ze spektrometrią mas, co wynika z dwóch powodów:

- była dostępna wcześniej niż inne metody,
- większość bibliotek widm zawiera właśnie widma EI.

Bazy danych obejmujące setki tysięcy związków umożliwiają szybkie i skuteczne dopasowanie widma badanego związku do widm wzorcowych. Unikalność widma EI, nawet dla stereoizomerów, oraz wysoka czułość metody sprawiają, że technika GC-MS jest jednym z najważniejszych narzędzi analitycznych.

Jonizacja chemiczna (CI)

W przypadku jonizacji elektronami fragmentacja bywa tak intensywna, że jon molekularny nie jest obserwowany. Aby temu zapobiec, stosuje się tzw. metody łagodnej jonizacji, z których najważniejszą jest jonizacja chemiczna (CI).

W tej technice do źródła jonów wprowadza się gaz reagujący (np. metan, izobutan, amoniak), który następnie ulega jonizacji elektronami. Powstałe jony gazu reagującego zderzają się z cząsteczkami analizowanej substancji i inicjują ich jonizację wtórną.

Najczęściej zachodzą następujące procesy:

- przeniesienie protonu \rightarrow jon $[M+1]^+$,
- addycja elektrofilowa \rightarrow jony $[M+15]^+$, $[M+29]^+$, $[M+43]^+$,
- przyłączenie jonu amonowego $\rightarrow [M+18]^+$,
- rzadziej wymiana ładunku \rightarrow jon molekularny M^+ .

Może również pojawić się jon $[M-1]^+$, powstający w wyniku oderwania jonu wodorkowego.

Jony powstające w jonizacji chemicznej są zazwyczaj jonami parzystoelektronowymi. Ponieważ przekazywana energia jest niewielka (zwykle poniżej 5 eV), fragmentacja jest znacznie ograniczona.

Ma to kilka ważnych konsekwencji:

- dominującym sygnałem jest jon odpowiadający uprotonowanej cząsteczce,
- widmo zawiera mniej informacji strukturalnych,
- zwiększa się czułość metody, ponieważ całkowity sygnał pochodzi od kilku typów jonów.

W wielu przypadkach powstaje tylko niewielka liczba jonów fragmentacyjnych, a czasami nie obserwuje się ich wcale.

Dobór gazu reagującego wpływa na stopień fragmentacji:

- metan - większa energia jonów, większa fragmentacja,
- izobutan - mniejsza fragmentacja,
- amoniak - jeszcze łagodniejsze warunki.

Dzięki temu można kontrolować stabilność jonu $[M+1]^+$ i dostosować widmo do potrzeb analizy.

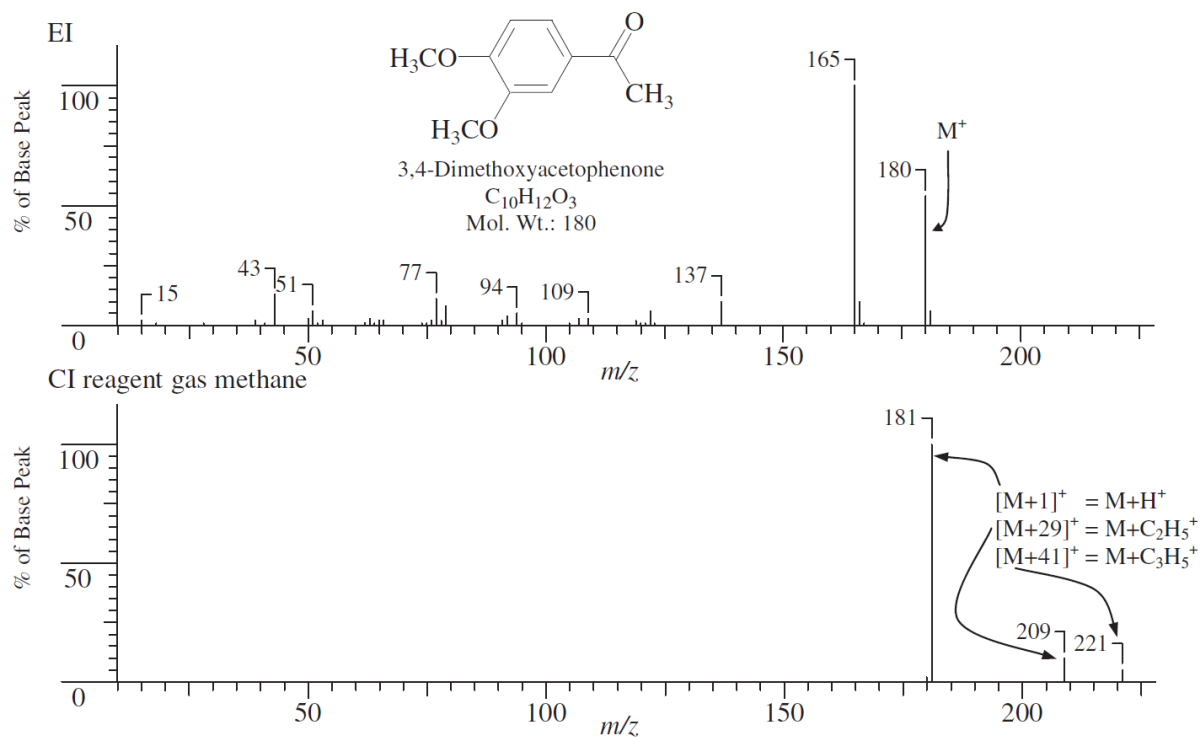
Zastosowanie jonizacji chemicznej

Jonizacja chemiczna ma ograniczone zastosowanie w analizie strukturalnej, ponieważ dostarcza mniej informacji o fragmentacji cząsteczki. Jej główną zaletą jest natomiast:

- łatwe wykrycie jonu molekularnego,

- możliwość dokładnego określenia masy cząsteczkowej.

Z tego względu CI jest często stosowana jako technika uzupełniająca wobec jonizacji elektronami co przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Widma mas EI i CI 3,4-dimetoksyacetofenonu [1].

Inne metody jonizacji

Oprócz metod jonizacji w fazie gazowej istnieje wiele innych technik stosowanych w spektrometrii mas, które znajdują zastosowanie szczególnie w analizie związków o dużych masach cząsteczkowych, nielotnych lub termicznie nietrwałych.

Do tej grupy należą przede wszystkim:

- Metody desorpcyjne:
 - desorpcja polem,
 - bombardowanie szybkimi atomami (FAB),
 - desorpcja plazmowa,
 - desorpcja laserowa.
- Metody ewaporacyjne (rozpylające):
 - termosprej,

- o elektrosprej (ESI).

Techniki te różnią się mechanizmem jonizacji oraz zakresem zastosowań, jednak ich szczegółowe omówienie wykracza poza zakres niniejszego opracowania.

Osoby zainteresowane pogłębieniem wiedzy w tym zakresie powinny sięgnąć do specjalistycznej literatury poświęconej spektrometrii mas.

Interpretacja widm

Interpretacja widm mas w niniejszym opracowaniu odnosi się wyłącznie do spektrometrii mas z jonizacją elektronami (EI). W tej technice proces fragmentacji jest bardzo intensywny, co sprawia, że uzyskane widma zawierają bogate informacje strukturalne. Z tego względu umiejętność ich analizy stanowi istotne narzędzie w pracy chemika organicznego.

Widma EI rejestruje się zazwyczaj przy energii elektronów wynoszącej 70 eV. Podstawowym etapem procesu jest oderwanie jednego elektronu od cząsteczki znajdującej się w fazie gazowej, co prowadzi do powstania jonu molekularnego. Jon ten ma charakter kationorodnika, ponieważ oprócz dodatniego ładunku zawiera niesparowany elektron. W zapisie strukturalnym obecność niesparowanego elektronu oznacza się kropką, a ładunek dodatni często przypisuje się konkretnemu atomowi w cząsteczce.

Powstałe jony molekularne są zazwyczaj nietrwałe i ulegają rozpadowi w bardzo krótkim czasie (od około 10^{-10} s). Najprostszym typem rozpadu jest podział na naładowany fragment (jon) oraz obojętny rodnik. W wyniku kolejnych etapów fragmentacji powstają coraz mniejsze jony, które również mogą ulegać dalszym przemianom.

W niektórych przypadkach jon molekularny wykazuje wystarczającą trwałość, aby dotrzeć do detektora i zostać zarejestrowanym w widmie. Obecność odpowiadającego mu piku ma szczególne znaczenie, ponieważ umożliwia wyznaczenie masy cząsteczkowej analizowanego związku. Przy standardowej rozdzielczości aparatury otrzymuje się wartość masy nominalnej, czyli zaokrąglonej do liczby całkowitej.

Widmo mas przedstawia zależność wartości stosunku masy do ładunku (m/z) jonów dodatnich od ich względnej intensywności. Najwyższy sygnał w widmie, określany jako pik podstawowy, przyjmuje umownie intensywność równą 100%, a intensywności pozostałych pików wyrażane są względem tej wartości. W niektórych przypadkach pik jonu molekularnego może być jednocześnie pikiem podstawowym.

Widma mas prezentuje się zarówno w postaci wykresów, jak i zestawień tabelarycznych. Forma graficzna jest szczególnie użyteczna, ponieważ umożliwia szybką interpretację danych, pod warunkiem zachowania odpowiedniej dokładności. Niezwykle istotne jest poprawne przypisanie wartości m/z , gdyż nawet różnica jednej jednostki może prowadzić do błędnych wniosków strukturalnych. W typowym widmie pik jonu molekularnego odpowiada największej wartości m/z (z wyłączeniem pików izotopowych).

Rozpoznawanie piku jonu molekularnego

Identyfikacja piku jonu molekularnego w widmach EI często nie jest zadaniem prostym. W wielu przypadkach sygnał ten ma bardzo niską intensywność, a niekiedy może być całkowicie niewidoczny. Powstaje więc problem odróżnienia, czy dany pik odpowiada jonowi molekularnemu, jonowi fragmentacyjnemu, czy też pochodzi od zanieczyszczeń. Jedną z najbardziej wiarygodnych metod weryfikacji jest wykonanie dodatkowego pomiaru z wykorzystaniem jonizacji chemicznej (CI), która zwykle prowadzi do powstania wyraźnego piku odpowiadającego jonowi $[M+1]^+$ oraz ograniczonej fragmentacji.

Wstępnej selekcji potencjalnych pików jonu molekularnego można dokonać na podstawie przesłanek strukturalnych. Szczególnie użyteczna jest tzw. reguła azotowa. Zgodnie z nią cząsteczki o parzystej masie cząsteczkowej zawierają zerową lub parzystą liczbę atomów azotu, natomiast nieparzysta masa cząsteczkowa wskazuje na obecność nieparzystej liczby atomów azotu. Zasada ta znajduje zastosowanie dla szerokiej grupy związków organicznych zawierających typowe pierwiastki, takie jak C, H, O, N, S i halogeny, a także dla wielu innych, rzadziej spotykanych, np. fosforu, boru czy krzemu.

Analiza fragmentacji dostarcza dodatkowych wskazówek. W przypadku jonu molekularnego o parzystej masie, rozerwanie pojedynczego wiązania prowadzi zwykle do powstania jonu

fragmentacyjnego o masie nieparzystej. Analogicznie, jon molekularny o masie nieparzystej daje fragment o masie parzystej, pod warunkiem że atomy azotu pozostają w analizowanym jonie fragmentacyjnym.

W praktyce interpretacyjnej pomocne jest również zestawienie możliwych dróg rozpadu z informacjami o dopuszczalnych wzorach sumarycznych jonów. Już na tym etapie część proponowanych struktur można wykluczyć jako nierealistyczne.

Intensywność pików jonu molekularnego jest ściśle związana z trwałością tego jonu. Najbardziej stabilne są układy aromatyczne, które zwykle dają wyraźny sygnał. Obecność łatwo odszepiających się grup funkcyjnych sprzyja natomiast fragmentacji i może powodować znaczne osłabienie pików jonu molekularnego. Ogólnie obserwuje się, że zdolność do tworzenia intensywnego pików jonu molekularnego maleje w szeregu: związki aromatyczne > sprzężone alkeny > związki cykliczne > sulfidy > krótkie n-alkany > tiole.

Wśród związków organicznych dobrze widoczny pik jonu molekularnego najczęściej obserwuje się dla ketonów, amin, estrów i eterów, a także dla kwasów karboksylowych, aldehydów, amidów i halogenków. Z kolei w przypadku alkoholi alifatycznych, nityli, azotanów, azotynów, związków nitrowych oraz silnie rozgałęzionych struktur jon molekularny bywa często niewykrywalny.

Dodatkowym kryterium identyfikacyjnym jest obecność charakterystycznych pików odpowiadających utracie określonych fragmentów. Na przykład sygnały odpowiadające utracie grupy metylowej (M-15), cząsteczki wody (M-18) czy fragmentu metoksyłowego (M-31 w estrach metylowych) mogą potwierdzać prawidłową identyfikację pików jonu molekularnego. Często obserwuje się również pik M-1, rzadziej M-2 (związany m.in. z eliminacją wodoru), a sporadycznie M-3. Natomiast obecność licznych pików w zakresie M-3 do M-14 może sugerować obecność zanieczyszczeń lub błędne przypisanie pików jonu molekularnego.

Warto także zwrócić uwagę na prawdopodobieństwo utraty określonych fragmentów. Ubytki o masach 16, 17 lub 18 są możliwe jedynie w przypadku związków zawierających tlen. Z kolei utrata fragmentów o masach z zakresu 19-25 jest mało prawdopodobna, z wyjątkiem związków zawierających fluor.

Fragmentacja

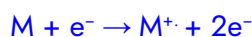
Fragmentacja w widmach mas EI nie jest zbiorem przypadkowych rozpadów, lecz procesem podporządkowanym określonym prawidłowościom wynikającym z budowy cząsteczki, rozmieszczenia ładunku oraz trwałości powstających jonów fragmentacyjnych. Zrozumienie tych reguł pozwala nie tylko poprawnie interpretować widma, ale także przewidywać najbardziej prawdopodobne drogi rozpadu jonu molekularnego. Poniższe opracowanie przedstawia najważniejsze zasady fragmentacji w ujęciu bardziej formalnym i pogłębionym, z uwzględnieniem ich znaczenia mechanistycznego oraz analitycznego.

Reguły fragmentacji jonu molekularnego w widmie MAS EI - formalizm i pogłębienie

Reguła 1: Względna intensywność pików jonu molekularnego jest największa dla związków o prostym łańcuchu i zmniejsza się wraz ze stopniem rozgałęzienia.

1. Co dokładnie oznacza „intensywność pików jonu molekularnego“?

W EI jon molekularny to rodnikokation (M^+):



Jego intensywność zależy od:

- prawdopodobieństwa powstania,
- czasu życia (stabilności) przed rozpadem,
- konkurencji z innymi kanałami fragmentacji.

Im szybciej jon się rozpada, tym słabszy pik M^+ .

2. Dlaczego związki o prostym łańcuchu mają silniejszy pik M^+ ?

(a) Mniej korzystnych dróg fragmentacji

W prostych (nierozgałęzionych) alkanach:

- liczba różnych, energetycznie korzystnych pęknięć wiązań C-C jest mniejsza,
- fragmenty, które mogłyby powstać, są mniej stabilne (pierwszorzędowe rodniki/kationy).

Jon molekularny „ma mniej powodów”, by się rozpaść.

(b) Brak stabilizacji karbokationów w fragmentach

Rozgałęzienie zwiększa liczbę miejsc prowadzących do:

- karbokationów 2° i 3°,
- stabilizowanych rodników alkilowych.

Stabilne fragmenty = niższa bariera energetyczna rozpadu.

W związkach liniowych powstają głównie fragmenty 1°, mniej stabilne stąd rozpad mniej preferowany.

3. Dlaczego rozgałęzienie osłabia pik $M^{+\cdot}$?

(a) Rozgałęzienie = więcej dróg rozkładu

W EI dominują rozkłady względem miejsca jonizacji:

- więcej podstawników alkilowych
- więcej wiązań C-C, których rozerwanie prowadzi do stabilnych jonów.

Przykład:

- izobutan → łatwe powstawanie *tert*-butylowego kationu ($C_4H_9^+$),
- *n*-butan → brak tak stabilnego fragmentu.

(b) Reguła stabilności karbokationów

Energetyka rozpadu jest podporządkowana regule: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$

Im wyższy stopień rozgałęzienia:

- tym łatwiej powstają kationy 2° i 3°,
- tym szybszy rozpad jonu molekularnego.

Pik $M^{+\cdot}$ zanika lub jest bardzo słaby.

4. Ujęcie energetyczne (kluczowe!)

Jon molekularny w EI:

- ma ~10 eV energii nadmiarowej,
- znajduje się w stanie wzbudzonym.

Jeśli:

- istnieje niskoenergetyczna ścieżka rozpadu,
- prowadząca do stabilnych jonów fragmentacyjnych,

to: jon rozpada się zanim dotrze do detektora.

5. Znaczenie analityczne (bardzo ważne!)

(a) Identyfikacja masy cząsteczkowej

- Związki liniowe → M^+ często widoczny → łatwe ustalenie M.
- Związki rozgałęzione → M^+ słaby lub brak → konieczne:
 - analiza wzoru fragmentacji,
 - izotopów,
 - ewentualnie CI zamiast EI.

(b) Wnioskowanie strukturalne

Słaby lub brak pików M^+ przy jednocześnie:

- silnych pikach niskomasywnych (np. m/z 43, 57),
- sugeruje silne rozgałęzienie.

6. Podsumowanie reguły 1.

Im bardziej rozgałęziony związek, tym łatwiej jon molekularny ulega rozpadowi do stabilnych fragmentów, co prowadzi do spadku intensywności (lub zaniku) pików M^+ w widmie EI.

Reguła 2: Względna wysokość pików jonów molekularnych zazwyczaj zmniejsza się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej w szeregu homologicznym.

1. Co dokładnie się zmienia wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej?

Wraz z wydłużaniem łańcucha:

- rośnie liczba atomów i wiązań,
- rośnie liczba możliwych kanałów fragmentacji,
- wzrasta prawdopodobieństwo rozpadu przed detekcją.

To wszystko działa przeciwko obserwacji stabilnego M^+ .

2. Statystyka kanałów fragmentacji - liczba możliwych pęknięć wiązań C-C

Dla alkanów:

- etan: 1 możliwe pęknięcie C—C
- propan: 2
- butan: 3
- pentan: 4
- heksan: 5
- ...

Każde dodatkowe $-CH_2-$:

- dodaje nowe miejsca rozkładu,
- zwiększa liczbę stanów przejściowych fragmentacji.

Fragmentacja staje się statystycznie coraz bardziej prawdopodobna.

3. Ujęcie energetyczne: rozkład energii wewnętrznej

Jon molekularny po EI:

- posiada kilka-kilkanaście eV energii wewnętrznej.

W małych cząsteczkach:

- energia skupia się na niewielkiej liczbie trybów drgań,
- trudniej osiągnąć konfigurację prowadzącą do rozpadu.

W dużych cząsteczkach:

- energia rozkłada się na dziesiątki trybów drgań,
- łatwiej osiągnąć warunki lokalnego rozerwania wiązania.

Stąd: większa cząsteczka = większa podatność na rozpad.

4. Efekt „lawiny fragmentacyjnej”

Po pierwszym pęknięciu:

- powstaje jon fragmentacyjny nadal silnie wzbudzony,
- który ulega kolejnym rozpadowi.

Im większa cząsteczka wyjściowa:

- tym dłuższy łańcuch kaskady fragmentacji,
- tym mniejsze prawdopodobieństwo przetrwania jonu M^+ .

5. Przykład: alkanany (typowy szereg homologiczny)

Związek	Masa (u)	Intensywność M^+
etan	30	wysoka
propan	44	wysoka
butan	58	umiarkowana
pentan	72	niska
heksan	86	bardzo niska
heptan	100	śladowa
oktan i wyżej	>114	często brak

Trend jest systematyczny i przewidywalny.

6. Dlaczego „zazwyczaj”, a nie „zawsze”?

Istnieją ważne wyjątki, które należy znać:

(a) Stabilizacja jonu molekularnego

Pik M^+ może być silny nawet dla dużych cząsteczek, jeśli:

- jon jest sprzężony π -elektronowo (aromaty, polieny),
- istnieje delokalizacja ładunku i elektronu.

Przykłady:

- benzen, naftalen - bardzo silny M^+ ,
- aromatyczne ketony, estry - M^+ widoczny mimo dużej masy.

(b) Sztywność struktury

Cząsteczki:

- cykliczne,
- aromatyczne,
- policykliczne

Posiadają mniej elastycznych dróg fragmentacji niż długie łańcuchy alifatyczne.

7. Znaczenie analityczne reguły 2

(a) Identyfikacja masy cząsteczkowej

W wyższych homologach:

- brak M^+ nie oznacza, że go „nie ma”,
- oznacza, że nie przetrwał jonizacji EI.

W praktyce:

- dla cięższych związków → CI zamiast EI,
- lub analiza wzorów fragmentacji (m/z 43, 57, 71 itd.).

(b) Wnioskowanie strukturalne

Jeśli:

- masa teoretyczna rośnie,
- a intensywność M^+ systematycznie maleje,

to:

- masz do czynienia z szeregiem homologicznym,
- bez istotnych efektów stabilizacji elektronowej.

8. Podsumowanie reguły 2

Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej rośnie liczba energetycznie dostępnych dróg fragmentacji jonu molekularnego, co prowadzi do coraz słabszego (lub zanikającego) piku M^+ w widmie EI.

Reguła 3: Preferowany jest rozpad przy atomie węgla z podstawnikiem alkilowym. Im bardziej podstawiony atom, tym bardziej prawdopodobny rozpad. Jest to konsekwencja wzrastającej trwałości 3° karbokationów w porównaniu do 2°, 1° i metylowego.

1. Co naprawdę oznacza „rozpad przy atomie węgla”?

W EI nie rozpada się cząsteczka obojętna, lecz rodnikokation.

Dominującym mechanizmem jest α -rozkład:

- pęknięcie wiązania C-C sąsiadującego z miejscem jonizacji,
- prowadzące do kationu parzystoelektronowego + rodnika obojętnego.

Widmo „preferuje” takie rozpady, które prowadzą do stabilnych kationów.

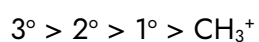
2. Dlaczego atom węgla z podstawnikiem alkilowym jest „słabym punktem”?

(a) Stabilizacja karbokationu przez podstawniki alkilowe

Podstawniki alkilowe stabilizują dodatni ładunek poprzez:

- hiperkoniugację ($\sigma \rightarrow p$),
- dodatni efekt indukcyjny +I.

Skala stabilności:



Im bardziej podstawiony atom węgla:

- tym niższa energia kationu fragmentacyjnego,
- tym niższa bariera energetyczna rozpadu.

Rozpad „przy” takim atomie jest kinetycznie i energetycznie uprzywilejowany.

(b) Widmo EI jest widmem *kationów*, nie rodników

To bardzo ważne ponieważ:

- widzimy to, co jest stabilnym jonem,
- nie widzimy rodników obojętnych (one uciekają).

Stąd:

- rozpad, który daje stabilny kation, dominuje,
- nawet jeśli rodnik po drugiej stronie jest niestabilny.

3. Dlaczego „bardziej podstawiony = łatwiej się rozpada”?

Dla węgla 3°:

- kation fragmentacyjny jest najniżej energetyczny,
- więc bariera rozpadu jest najniższa.

W praktyce:

- jon molekularny rozpada się tam, gdzie może „zostawić” ładunek na najlepiej stabilizowanym atomie.

4. Przykład klasyczny

Alkany rozgałęzione

- n-butan → brak preferencji (tylko 1° i 2°)
- izobutan → silny pik m/z 43 (C₃H₇⁺)
- neopentan → dominujący *tert*-butylowy kation (m/z 57)

Jest to selekcja najstabilniejszego karbokationu.

5. Doprecyzowanie: **To nie jest „klasyczna S_N1”**

Choć używamy języka „trwałości karbokationów”, to:

- karbokation nie powstaje jako osobny etap reakcji,

- rozpad zachodzi w wzbudzonym rodnikokationie,
- nie ma pełnej relaksacji strukturalnej.

Ale:

- trend stabilności jest ten sam,
- bo wynika z tej samej teorii elektronowej.

6. Konsekwencja praktyczna: reguła „najbardziej podstawionego kationu”

W EI obserwuje się najczęściej:

- m/z 15 (CH_3^+) - rzadko,
- m/z 29 (C_2H_5^+) - słabo,
- m/z 43 (C_3H_7^+) - bardzo często,
- m/z 57 (C_4H_9^+) - dominująco w rozgałęzionych alkanach.

Widmo „faworyzuje” większe, bardziej podstawione fragmenty.

7. Jak ta reguła łączy się z regułami 1 i 2?

- Reguła 1: rozgałęzienie osłabia M^+ → bo umożliwia tworzenie stabilnych karbokationów.
- Reguła 2: wzrost masy osłabia M^+ → bo rośnie liczba możliwych stabilnych fragmentów.
- Reguła 3: mówi gdzie cząsteczka pęka → tam, gdzie powstaje najlepszy karbokation.

8. Podsumowanie reguły 3:

Rozpad jonu molekularnego w EI zachodzi preferencyjnie przy atomach węgla prowadzących do najbardziej stabilnych karbokationów, a stopień podstawienia decyduje o energetycznej i kinetycznej dostępności danego kanału fragmentacji.

Reguła 4: Podwójne wiązania, układy cykliczne, a szczególnie pierścienie aromatyczne (lub heteroaromatyczne) stabilizują jon molekularny i zwiększają prawdopodobieństwo jego pojawienia się.

1. Co znaczy „stabilizują jon molekularny” w EI?

Jon molekularny w EI to rodnikokation, a jego „stabilność” oznacza:

- dłuższy czas życia,
- mniejszą skłonność do fragmentacji,
- niższą efektywną energię wewnętrzną dostępną dla rozpadu.

Im bardziej stabilny jest rodnikokation, tym większa intensywność piku M^+ .

2. Dlaczego wiązania podwójne stabilizują jon molekularny?

(a) Delokalizacja elektronu niesparowanego i ładunku

W obecności wiązań π :

- elektron niesparowany nie jest zlokalizowany na jednym atomie,
- ładunek dodatni również ulega rozmyciu (delokalizacji).

To prowadzi do:

- obniżenia energii jonu,
- zmniejszenia lokalnych naprężeń elektronowych,
- mniejszej tendencji do pęknięcia wiązań σ .

Rodnikokation sprzężony = mniej reaktywny (bardziej stabilny) = wolniej się rozpada.

(b) Sprzężenie $\pi-\pi$ i $\pi-\sigma$

W układach sprzężonych:

- jonizacja często usuwa elektron z orbitalu π o dużym zasięgu,
- powstały jon zachowuje ciągłość struktury elektronowej.

To szczególnie często występujące w:

- dienach sprzężonych,
 - enonach,
 - aromatach.
3. Układy cykliczne – dlaczego są „odporniejsze” na fragmentację?

(a) Ograniczona liczba dróg rozpadu

W cząsteczkach cyklicznych:

- mniej możliwych pęknięć C–C niż w łańcuchach otwartych,
- pęknięcie często prowadzi do energetycznie kosztownego otwarcia pierścienia.

Fragmentacja jest kinetycznie utrudniona.

(b) Redystrybucja energii w pierścieniu

Sztywna struktura cykliczna:

- sprzyja rozproszeniu energii drgań,
- utrudnia koncentrację energii w jednym wiązaniu.

To zmniejsza prawdopodobieństwo natychmiastowego rozpadu.

4. Aromatyczność - najsilniejszy efekt stabilizujący

(a) Zachowanie aromatyczności w jonie molekularnym

Dla pierścieni aromatycznych:

- jonizacja nie niszczy reguły $(4n+2)$,
- aromatyczny układ π pozostaje aromatyczny także w M^+ .

Przykład:

- benzen \rightarrow 6 elektronów π
- benzen $^+$ \rightarrow nadal 6 elektronów π (inny rozkład obsadzeń, ale aromatyczność zachowana)

Aromatyczność drastycznie obniża energię jonu molekularnego (stabilizuje go).

(b) Konsekwencja: bardzo silny pik M^+

Dlatego:

- nawet ciężkie areny dają intensywny, wyraźny M^+ ,
- często M^+ jest pikiem bazowym lub jednym z głównych.

To jest bezpośrednio przeciwieństwo alkanów.

5. Heteroaromaty - jeszcze silniejszy efekt stabilizujący

W heteroaromatach:

- heteroatomy (N, O, S) umożliwiają:
 - dodatkową delokalizację ładunku,
 - stabilizację przez wolne pary elektronowe,
 - obniżenie energii jonizacji.

Efekt:

- M^+ łatwiej powstaje,
- wolniej ulega fragmentacji,
- często dominuje w widmie.

6. Porównanie ilustracyjne (intuicyjne)

Typ związku	Intensywność M^+
alkany liniowe	niska / brak
alkany rozgałęzione	bardzo niska
alkeny	umiarkowana
cykloalkany	umiarkowana
dieny sprzężone	wysoka
aromaty	bardzo wysoka
heteroaromaty	bardzo wysoka / dominująca

7. Konsekwencje interpretacyjne (praktyczne!)

(a) Obecność silnego M^+ sugeruje:

- aromatyczność,
- sprzężenie π ,
- strukturę cykliczną,
- sztywność elektronową.

(b) Brak M^+ przy dużej masie:

- sugeruje alifatyczność,
- brak sprzężenia,
- dużą elastyczność struktury.

8. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguły 1–3: mówią, *jak i gdzie* cząsteczka się rozpada
- Reguła 4: mówi, *kiedy w ogóle nie chce się rozpaść*

Aromatyczność i sprzężenie „wygrywają” z tendencją do fragmentacji.

9. Podsumowanie reguły 4

Układy π -sprzężone, cykliczne i aromatyczne stabilizują rodnikokation poprzez delokalizację ładunku i elektronu niesparowanego, co znacząco zwiększa czas życia jonu molekularnego i intensywność piku M^+ w widmie EI.

Reguła 5: Podwójne wiązanie ułatwia rozpad allilowy, który prowadzi do powstania stabilizowanego rezonansem karbokationu allilowego. Zasada ta nie odnosi się do prostych alkenów ze względu na łatwość migracji wiązania podwójnego, ale sprawdza się dla cykloalkenów.

1. Czym jest rozpad allilowy w EI?

Rozpad allilowy to szczególny przypadek α -rozkładu, w którym:

- pęka wiązanie C-C sąsiadujące z wiązaniem C=C,
 - ładunek dodatni pozostaje na fragmencie allilowym,
 - powstaje karbokation stabilizowany rezonansem.
2. Dlaczego karbokation allilowy jest tak uprzywilejowany?

(a) Stabilizacja rezonansowa

Karbokation allilowy:

- nie ma ładunku zlokalizowanego na jednym atomie,
- posiada dwie równocenne struktury rezonansowe.

To daje:

- wyraźne obniżenie energii fragmentu jonowego,
- niższą barierę energetyczną rozpadu,
- wysoką intensywność odpowiadającego pików (często m/z 41, 55 itd.).

W EI rezonans wygrywa z samym stopniem podstawienia.

(b) Zgodność z ogólną zasadą widm EI

Widmo EI „faworyzuje” te rozpady, które:

- prowadzą do stabilnych, parzystoelektronowych kationów,
- pozwalają na delokalizację ładunku.

Rozpad allilowy spełnia oba warunki idealnie.

3. Dlaczego ta reguła NIE działa dla prostych (acyklicznych) alkenów?

(a) Łatwa migracja wiązania podwójnego

W prostych alkenach:

- rodnikokation nie jest strukturalnie „usztyniony”,
- wiązanie C=C może migrować wzdłuż łańcucha (allylic shift),
- dochodzi do szybkiej izomeryzacji jonu molekularnego.

Efekt:

- „miejsce allilowe” nie jest jednoznaczne,
- zamiast jednego dominującego rozpadu powstaje wiele konkurencyjnych kanałów,
- intensywność pojedynczego pików allilowego rozmywa się.

(b) Konkurencja z innymi procesami

W alkenach acyklicznych silnie konkurują:

- zwykłe α -rozkłady do kationów alkilowych,
- przegrupowania wodoru,
- dalsza fragmentacja po migracji wiązania π .

To osłabia selektywność rozpadu allilowego.

4. Dlaczego cykloalkeny są wyjątkiem (i „modelowym” przypadkiem)?

(a) Zablokowana migracja wiązania podwójnego

W cykloalkenach:

- wiązanie C=C jest geometrycznie unieruchomione w pierścieniu,
- migracja wymagałaby:
 - rozerwania pierścienia albo
 - silnie niekorzystnej reorganizacji geometrycznej.

Podsumowując: jon molekularny nie może się „rozpłynąć strukturalnie”.

(b) Jednoznaczne miejsce rozpadu

Skutek:

- rozpad allilowy zachodzi w konkretnym, uprzywilejowanym miejscu,
- powstaje ten sam stabilizowany rezonansowo fragment,
- pik allilowy jest silny i diagnostyczny.

Dlatego w cykloalkenach:

- rozpad allilowy jest jednym z dominujących procesów EI.

5. Ujęcie energetyczne

Dla cykloalkenu:

- bariera rozpadu allilowego < bariera innych pęknięć C–C,
- energia wzbudzenia jonu molekularnego wystarcza dokładnie na ten kanał,
- inne drogi są mniej dostępne kinetycznie.

To jest klasyczny przykład kontroli kinetycznej fragmentacji EI.

6. Znaczenie praktyczne w interpretacji widm

(a) Silny pik allilowy sugeruje:

- obecność wiązania C=C,
- strukturę cykliczną,
- brak swobodnej izomeryzacji.

(b) Brak selektywnego pików allilowych:

- nie wyklucza alkenu,
- ale sugeruje łańcuch otwarty.

7. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguła 3: stabilność karbokationu steruje rozpadem
- Reguła 4: sprzężenie π stabilizuje jon
- Reguła 5: szczególny przypadek, gdzie rezonans allilowy determinuje miejsce pęknięcia

8. Podsumowanie reguły 5

W EI obecność wiązania podwójnego umożliwia selektywny rozpad allilowy prowadzący do rezonansowo stabilizowanego karbokationu, przy czym efekt ten jest wyraźny tylko wtedy, gdy migracja wiązania π jest strukturalnie zablokowana, jak w cykloalkenach.

Reguła 6: Pierścienie nasycone tracą podstawnik alkilowy. Jest to szczególny przypadek rozgałęzienia (reguła 3). Ładunek dodatni wykazuje tendencję do pozostania na fragmencie pierścieniowym.

1. Co dokładnie „odpada” w tej regule?

Rozważamy nasycone cykloalkany z podstawnikiem alkilowym, np.:

- metylocykloheksan
- etylocykloheksan
- izopropyl-cyklopentan

W EI dominującym procesem jest:

- pęknięcie wiązania C—C łączącego pierścień z podstawnikiem,
- utrata podstawnika jako rodnika obojętnego,
- pozostawienie ładunku na fragmencie pierścieniowym.

2. Dlaczego to jest „szczególny przypadek reguły 3”?

Reguła 3 (przypomnienie): rozpad zachodzi tam, gdzie powstaje najstabilniejszy karbokation

W układzie: pierścień-alkil mamy dwie możliwości lokalizacji ładunku po pęknięciu:

- ładunek na fragmencie alkilowym
- ładunek na fragmencie pierścieniowym

Widmo EI zawsze wybiera wariant stabilniejszy energetycznie.

3. Dlaczego ładunek „woli” fragment pierścieniowy?

(a) Większy stopień podstawienia węgla pierścieniowego

Atom węgla w pierścieniu:

- jest zwykle co najmniej drugorzędowy (2°),
- po utracie podstawnika często tworzy kation cykloalkilowy o charakterze 2° lub 3°.

Podstawnik alkilowy:

- po oderwaniu dawałby zwykle kation 1° lub metylowy,
- czyli wyraźnie mniej stabilny.

Zgodnie z regułą 3: ładunek zostaje tam, gdzie kation jest stabilniejszy - na pierścieniu.

(b) Dodatkowa stabilizacja konformacyjna pierścienia

Pierścienie nasycone:

- mają możliwość szybkiej relaksacji konformacyjnej,
- rozkładają dodatni ładunek na kilka wiązań σ (hiperkoniugacja).

To daje pierścieniowemu kationowi:

- niższą energię,
- dłuższy czas życia,
- większą szansę detekcji.

4. Mechanistyczny obraz rozpadu (EI)

1. Jonizacja \rightarrow rodnikokation cząsteczki

2. α -rozkład wiązania pierścień-alkil

3. Powstaje:

- kation pierścieniowy (obserwowany),
- rodnik alkilowy (niewidoczny)

Widmo pokazuje stabilny jon, a nie „miejsce pęknięcia”.

5. Charakterystyczne skutki widmowe

(a) Dominujące piki pierścieniowe

W alkilowanych cykloalkanach często obserwuje się:

- intensywne piki odpowiadające „nagim” pierścieniom (po utracie podstawnika),
- znacznie słabsze piki odpowiadające kationom alkilowym.

Przykładowo:

- metylocykloheksan → silny fragment cykloheksylowy
- etylcykloheksan → pierścień nadal „wygrywa” z etylem

(b) Diagnostyczna utrata podstawnika

Utrata:

- CH_3 (15 u),
- C_2H_5 (29 u),
- C_3H_7 (43 u),

przy jednocześnie silnym pikie fragmentu pierścieniowego: silna przesłanka obecności pierścienia nasyconego.

6. Dlaczego reguła dotyczy *pierścieni nasyconych*?

Bo w pierścieniach:

- ładunek σ -kationowy jest relatywnie dobrze stabilizowany,
- nie ma konkurencji z aromatyczną delokalizacją π (jak w arenach),
- a pęknięcie wiązania pierścień-alkil jest energetycznie „czyste”.

W aromatach sytuacja jest inna:

- pierścień aromatyczny zwykle zatrzymuje ładunek jeszcze silniej,
- ale mechanizm i konsekwencje są inne (reguła 4).

7. Powiązanie z wcześniejszymi regułami (spójność)

- Reguła 3 → wybór najstabilniejszego karbokationu
- Reguła 4 → pierścień jako stabilizator jonu molekularnego
- Reguła 6 → praktyczny przypadek: *pierścień* > *podstawnik*

8. Podsumowanie reguły 6

W widmach EI alkilowane pierścienie nasycone ulegają preferencyjnej utracie podstawnika alkilowego, ponieważ pozostawienie ładunku dodatniego na fragmencie pierścieniowym prowadzi do powstania stabilniejszego kationu niż w przypadku fragmentu alkilowego.

Reguła 7: W związkach aromatycznych z podstawnikiem alkilowym bardzo prawdopodobny jest rozpad wiązania w położeniu β względem pierścienia, prowadzący do stabilizowanego rezonansowo jonu benzyłowego, lub częściej, jonu tropyliowego.

1. Co oznacza „położenie β względem pierścienia”?

Dla alkilobenzenu:

- atom węgla bezpośrednio połączony z pierścieniem \rightarrow pozycja α ,
- kolejny atom w łańcuchu alkilowym \rightarrow pozycja β .

Rozpad β oznacza:

- pęknięcie wiązania $C\alpha-C\beta$,
- utrzymanie ładunku na fragmencie pierścieniowym.

To najbardziej uprzywilejowany kanał energetyczny.

2. Dlaczego właśnie rozpad β jest tak preferowany?

(a) Powstaje jon benzyłowy jest silnie stabilizowany rezonansowo

Po rozpadzie β otrzymujemy jon benzyłowy ($C_6H_5-CH_2^+$), w którym:

- dodatni ładunek jest sprzężony z układem aromatycznym,
- może być delokalizowany na pierścieniu (kilka struktur rezonansowych).

To oznacza:

- znaczące obniżenie energii jonu,
- bardzo niską barierę fragmentacji.

Z punktu widzenia EI: idealny jon do detekcji.

(b) Aromatyczność „wygrywa” z innymi czynnikami

Wcześniejsze reguły mówiły o:

- stopniu podstawienia (reguła 3),
- stabilizacji π (reguła 4).

Tutaj oba efekty nakładają się:

- aromatyczny pierścień +
- benzyłowa delokalizacja ładunku.

Dlatego ten rozpad:

- zachodzi szybciej niż α -rozkłady alifatyczne,
- dominuje nawet w ciężkich alkilobenzenach.

3. Dlaczego jeszcze częściej obserwuje się jon tropyliowy?

(a) Przegrupowanie benzyl \rightarrow tropylium

Jon benzyłowy:

- nie jest końcowym produktem,
- bardzo łatwo ulega przegrupowaniu do jonu tropyliowego ($C_7H_7^+$).

To przegrupowanie:

- nie wymaga zderzeń,
- zachodzi spontanicznie w warunkach EI.

(b) Jon tropyliowy jest aromatyczny

Jon tropyliowy:

- jest płaski,
- posiada 6 elektronów π (reguła Hückla),
- jest w pełni aromatyczny.

Efekt:

- jeszcze większa stabilizacja niż w jonie benzylovym,
- wyjątkowo intensywny i trwały sygnał.

Dlatego m/z 91 jest jednym z najsilniejszych i najbardziej rozpoznawalnych pików w EI.

4. Dlaczego ten proces jest tak selektywny?

(a) Konkurencyjne drogi są energetycznie gorsze

Alternatywy:

- pozostawienie ładunku na fragmencie alkilowym \rightarrow niestabilny kation 1° ,
- pęknięcia w pierścieniu \rightarrow bardzo wysokie bariery energetyczne,
- inne przegrupowania \rightarrow wolniejsze lub mniej stabilne produkty.

Rozpad β prowadzący do benzyliu/tropylium zdecydowanie wygrywa kinetycznie.

(b) Niezależność od długości łańcucha alkilowego

Praktycznie:

- toluen $\rightarrow m/z$ 91
- etylobenzen $\rightarrow m/z$ 91
- propylobenzen $\rightarrow m/z$ 91
- butylobenzen $\rightarrow m/z$ 91

Niezależnie od długości łańcucha, pierścień „zabiera” ładunek, a reszta odpada jako rodnik.

5. Konsekwencje interpretacyjne/diagnostyczne.

(a) Obecność piku m/z 91 oznacza:

- pierścień aromatyczny,
- podstawnik alkilowy,
- brak silnych grup dezaktywujących benzylovą kation.

To jeden z najbardziej jednoznacznych markerów strukturalnych w EI.

(b) Brak m/z 91 sugeruje:

- brak podstawników alkilowych przy pierścieniu,
- albo silne grupy, które zmieniają mechanizm fragmentacji (np. -CO-, -NO₂).

6. Powiązanie z wcześniejszymi regułami

- Reguła 4 → aromaticzność stabilizuje jon
- Reguła 6 → pierścień preferuje „zatrzymanie” ładunku
- Reguła 7 → konkretny, ekstremalnie stabilny przypadek: benzyl/tropylium

7. Podsumowanie reguły 7

W alkiłowanych związkach aromatycznych rozpad β względem pierścienia jest silnie uprzywilejowany, ponieważ prowadzi do powstania rezonansowo i aromatycznie stabilizowanych jonów benzyłowego i tropyliowego, z których ten drugi (m/z 91) dominuje w widmach EI.

Reguła 8: Wiązanie C—C sąsiadujące z heteroatomem rozpada się, pozostawiając ładunek na fragmencie zawierającym heteroatom, którego elektrony niewiążące uczestniczą w stabilizacji rezonansowej.

1. Co dokładnie oznacza „sąsiadujące z heteroatomem”?

Chodzi o α -rozkład względem heteroatomu:

- heteroatom = O, N, S, halogen (rzadziej P),
- rozpad dotyczy wiązania C-C przy węglu bezpośrednio połączonym z heteroatomem,
- ładunek dodatni pozostaje na fragmencie zawierającym heteroatom.

2. Dlaczego heteroatom „ściąga” ładunek dodatni?

(a) Kluczowa rola par niewiążących (n)

Heteroatomy posiadają wolne pary elektronowe, które mogą:

- donować gęstość elektronową do sąsiedniego centrum kationowego,
- stabilizować ładunek przez sprzężenie $n \rightarrow p$.

To prowadzi do:

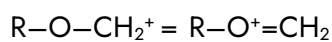
- obniżenia energii jonu fragmentacyjnego,
- wydłużenia jego czasu życia,
- wzrostu intensywności odpowiadającego piku.

Widmo EI „wybiera” fragment, w którym ładunek może być rezonansowo stabilizowany.

(b) Stabilizacja rezonansowa, nie tylko indukcyjna:

- efekt indukcyjny ($-I$, $+I$) nie wystarcza,
- decydująca jest delokalizacja ładunku z udziałem orbitali heteroatomu.

Przykład (eter):



Takiej stabilizacji nie da się uzyskać w czysto węglowych fragmentach.

3. Mechanistyczny obraz rozpadu (EI)

1. Jonizacja EI \rightarrow rodnikokation cząsteczki
2. Lokalizacja ładunku w pobliżu heteroatomu
3. α -rozkład wiązania C-C przy heteroatomie
4. Powstaje:
 - stabilizowany heteroatomowy kation (obserwowany),
 - rodnik węglowy (niewidoczny).

Jest to jeden z najszybszych kanałów fragmentacji w EI.

4. Przykłady charakterystyczne:

(a) Etery (R-O-R')

- silne piki alkoksykationów (RO^+ , RCH_2O^+),

- słabsze fragmenty węglowe.

(b) Alkohole

- rozpad α przy C-C,
- często towarzyszy mu utrata H_2O , ale pierwszy etap to właśnie α -rozkład.

(c) Aminy

- powstają iminium jony ($R_2N=CH_2^+$),
- wyjątkowo stabilne i intensywne piki.

(d) Związki karbonylowe

- klasyczny α -rozkład karbonylowy,
- kation acyliowy $R-CO^+$ (bardzo stabilny rezonansowo).

5. Dlaczego ładunek NIE zostaje na fragmencie węglowym?

Bo alternatywny wariant dawałby:

- kation alkilowy 1° lub 2° ,
- bez możliwości rezonansowej stabilizacji,
- wyraźnie wyższy energetycznie.

Widmo EI niemal zawsze „oddaje” ładunek heteroatomowi, jeśli tylko jest to możliwe.

6. Związek z wcześniejszymi regułami (spójność całego zestawu)

- Reguła 3 → wybór najstabilniejszego kationu
- Reguła 4 → delokalizacja stabilizuje jon
- Reguła 8 → heteroatom zapewnia *najsilniejszą lokalną stabilizację rezonansową*

To szczególny, bardzo silny przypadek reguły stabilności jonu.

7. Konsekwencje interpretacyjne

(a) Silny fragment heteroatomowy oznacza:

- obecność O, N, S w cząsteczce,

- bliskość heteroatomu do miejsca pęknięcia,
- często pozwala zlokalizować heteroatom w szkielecie.

(b) Brak takiego fragmentu:

- sugeruje, że heteroatom jest:
 - sprzężony aromatycznie,
 - częścią grupy funkcyjnej o innej dominującej fragmentacji,
 - lub „ukryty” (np. amid vs amina).

8. Podsumowanie reguły 8:

W EI wiązania C-C w pozycji α względem heteroatomu ulegają preferencyjnemu rozpadowi, ponieważ fragment zawierający heteroatom może stabilizować dodatni ładunek poprzez rezonansowe zaangażowanie par niewiążących, co czyni ten kanał fragmentacji energetycznie i kinetycznie uprzywilejowanym.

Reguła 9: Rozpad jest często połączony z przegrupowaniem i eliminacją małej, stabilnej, obojętnej cząsteczki, takiej jak CO, alken, H₂O, NH₃, H₂S, HNCO, RSH, keten lub alkohol.

1. Dlaczego EI „lubi” eliminację małych cząsteczek obojętnych?

Kluczowa jest tutaj zasada energetyczna: **najbardziej uprzywilejowane są te rozpady, które prowadzą do stabilnego jonu oraz stabilnej cząsteczki obojętnej.**

Małe cząsteczki obojętne:

- są niskoenergetyczne,
- często mają pełne obsady elektronowe,
- łatwo „wynoszą” nadmiar energii z układu.

Eliminacja neutralna obniża energię resztkowego jonu, zwiększając jego trwałość i intensywność piku.

2. Dlaczego rozpad jest połączony z przegrupowaniem?

W wielu przypadkach:

- bez przegrupowania nie da się wytworzyć stabilnej cząsteczki obojętnej,
- ani stabilnego kationu końcowego.

Dlatego:

- zachodzą migracje atomów wodoru lub grup alkilowych,
- często w jednym, skorelowanym etapie (proces koncertowy).

To nie są klasyczne reakcje w roztworze tylko:

- wewnętrzne reakcje wzbudzonego rodnikokationu.

3. Najważniejsze typy eliminacji neutralnych (mechanistycznie)

(a) Eliminacja CO - związki karbonylowe

- aldehydy, ketony, kwasy, estry
- CO jest:
 - małe,
 - bardzo stabilne,
 - łatwo „odczepialne” po przegrupowaniu.

Efekt:

- intensywne piki $[M-28]^+$,
- często silniejsze niż sam M^+ .

(b) Eliminacja alkenu - „reguła McLafferty’ego”

Klasyczny przypadek:

- obecność atomu wodoru w pozycji γ względem grupy karbonylowej,
- sześciocząonowy stan przejściowy,
- jednoczesna migracja H i pęknięcie C-C.

Produkt:

- stabilny enol/ketonowy kation,
- obojętny alken (np. etylen, propen).

(c) Eliminacja H_2O - alkohole i kwasy

- wymaga przegrupowania H,
- prowadzi do:
 - alkenu jako jonu,
 - cząsteczki wody jako neutralnej.

Efekt:

- charakterystyczny pik $[M-18]^+$,
- często dominujący.

(d) Eliminacja NH_3 , H_2S , RSH

Typowa dla:

- amin,
- tioalkoholi,
- tioamidów.

Neutralne cząsteczki:

- są bardzo stabilne,
- łatwo opuszczają układ po protonowych przegrupowaniach.

(e) Eliminacja ketenu ($CH_2=C=O$)

Charakterystyczna dla:

- estrów,
- niektórych amidów,
- układów acylowych.

Keten:

- stabilny jako cząsteczka obojętna,
 - „idealny” nośnik energii.
4. Dlaczego te procesy są tak częste mimo złożoności?

Bo EI dostarcza:

- bardzo dużej energii wzbudzenia (~70 eV),
- która umożliwia:
 - reorganizację wiązań,
 - migrację atomów,
 - pokonanie barier geometrycznych.

W rezultacie:

- proces koncertowy + eliminacja neutralna jest szybszy niż proste, „brutalne” pęknięcie wiązania C-C.

5. Widmowe konsekwencje reguły 9

(a) Charakterystyczne straty masowe

W praktyce interpretacyjnej można od razu rozpoznać:

- -18 → H₂O
- -17 → NH₃
- -28 → CO / C₂H₄
- -44 → CO₂ / HNCO

To są sygnatury strukturalne, nie przypadek.

(b) Zanik jonu molekularnego

Reguła 9 często tłumaczy:

- dlaczego M⁺ jest słaby lub niewidoczny,
- mimo że związek nie jest ani rozgałęziony, ani ciężki.

Jon molekularny:

- „przeskakuje” bezpośrednio do [M-neutral]⁺.
6. Powiązanie z wcześniejszymi regułami (spójność całości)
- Reguły 1-3 → gdzie pęka szkielet
 - Reguły 4-8 → gdzie zostaje ładunek
 - Reguła 9 → *jak układ pozbywa się energii*

To jest reguła energetycznego „rozładowania” jonu.

7. Podsumowanie reguły 9:

W EI fragmentacja bardzo często zachodzi poprzez przegrupowanie prowadzące do eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej, ponieważ taki proces jednocześnie obniża energię układu i generuje trwały jon, co czyni go kinetycznie i energetycznie uprzywilejowanym.

Przegrupowanie McLafferty’ego

Idea ogólna

Przegrupowanie McLafferty’ego jest jednym z najważniejszych przykładów fragmentacji w widmach EI, w których powstający jon fragmentacyjny nie może być wyjaśniony prostym pęknięciem wiązania w jonie molekularnym.

Zamiast tego:

- zachodzi wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie atomów,
- połączone z jednoczesnym rozpadem wiązania,
- prowadzące do eliminacji małej, stabilnej cząsteczki obojętnej (najczęściej alkenu).

Takie jony nazywa się jonami z przegrupowania.

Przegrupowania a heteroatomy

Przegrupowania w EI:

- szczególnie często zachodzą w cząsteczkach zawierających heteroatomy (O, N, S),
- ponieważ heteroatomy:

- stabilizują ładunek dodatni,
- umożliwiają rezonansową delokalizację,
- obniżają barierę energetyczną reorganizacji struktury.

Przegrupowanie McLafferty'ego jest modelowym przykładem takiego zachowania.

Przegrupowanie McLafferty'ego - warunki zachodzenia

Aby przegrupowanie McLafferty'ego mogło zajść, muszą być spełnione jednocześnie trzy warunki strukturalne:

1. Obecność odpowiednio zlokalizowanego heteroatomu

Najczęściej:

- atom tlenu w grupie karbonylowej (C=O),
- rzadziej inne heteroatomy zdolne do stabilizacji jonu.

Grupa karbonylowa:

- silnie lokalizuje jonizację,
- umożliwia powstanie stabilnego jonu po przegrupowaniu.

2. Odpowiedni układ wiązań (najczęściej wiązanie podwójne)

Klasyczne przegrupowanie McLafferty'ego:

- zachodzi w układach sprzężonych z grupą C=O,
- prowadzi do powstania jonu enolowego lub acylowego,
- oraz obojętnego alkenu.

Wiązanie podwójne:

- stabilizuje produkt jonowy,

- obniża energię końcowego fragmentu.

3. Obecność atomu wodoru w pozycji γ względem grupy C=O

Kluczowy i najbardziej charakterystyczny warunek.

- atom wodoru musi znajdować się na węglu γ względem atomu karbonylowego,
- umożliwia to utworzenie sześcioczłonowego stanu przejściowego,
- w którym jednocześnie zachodzi:
 - migracja atomu wodoru,
 - pęknięcie wiązania C-C,
 - eliminacja alkenu jako cząsteczki obojętnej.

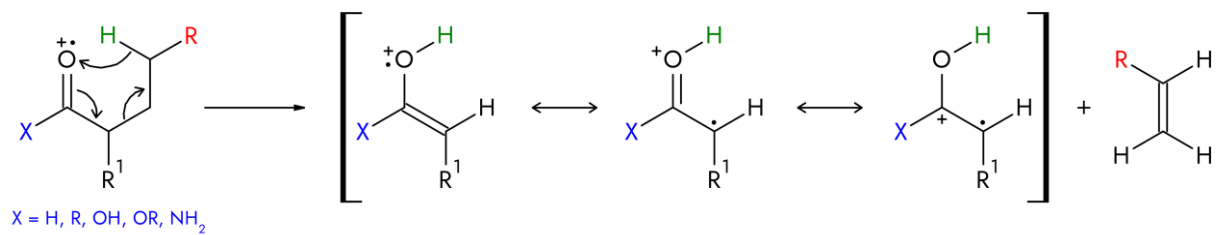
Dłatego przegrupowanie McLafferty'ego jest:

- bardzo powszechne w aldehydach, ketonach, estrach i amidach,
- ale niemożliwe, jeśli atomu H γ brakuje.

Mechanizm

Idea:

1. jon molekularny ulega jonizacji EI,
2. atom wodoru z pozycji γ migruje w stronę heteroatomu,
3. jednocześnie pęka wiązanie C–C,
4. powstaje:
 - stabilny jon fragmentacyjny (obserwowany w widmie),
 - obojętna cząsteczka alkenu (niewidoczna).

Schemat:

Rysunek 3. Schemat przegrupowanie McLafferty'ego.

Jest to proces:

- koncertowy (wszystko dzieje się naraz),
- kinetycznie uprzywilejowany,
- bardzo charakterystyczny widmowo.

Znaczenie analityczne przegrupowania McLafferty'ego

Dlaczego jest tak ważne?

- tłumaczy piki, których nie da się wyjaśnić prostym rozpadem σ ,
- pozwala zidentyfikować obecność grupy karbonylowej,
- umożliwia wnioskowanie o długości łańcucha alkilowego,
- często odpowiada za dominujące piki w widmie EI.

Konsekwencje praktyczne

- brak atomu H γ → brak przegrupowania McLafferty'ego,
- obecność silnego piku McLafferty'ego → bardzo silna przesłanka strukturalna,
- reguła ta często wyjaśnia zanik piku jonu molekularnego.

Podsumowanie przegrupowania McLafferty'ego

Przegrupowanie McLafferty'ego to koncertowy proces fragmentacji jonu molekularnego zawierającego heteroatom, w którym migracja atomu wodoru z pozycji γ prowadzi do eliminacji stabilnej cząsteczki obojętnej (najczęściej alkenu) i powstania charakterystycznego jonu fragmentacyjnego.

Widma mas niektórych klas związków organicznych

Węglowodory

Nasycone

Analiza węglowodorów metodą spektrometrii mas została pierwotnie rozwinięta głównie na potrzeby przemysłu petrochemicznego. Ogólne zasady fragmentacji (reguły 1-3) mają szerokie zastosowanie w interpretacji ich widm. W widmach tych związków często obserwuje się dodatkowe sygnały wynikające z przypadkowych przegrupowań, jednak zazwyczaj charakteryzują się one niewielką intensywnością. W interpretacji pomocne są liczne widma referencyjne dostępne w bazach danych.

W przypadku nasyconych węglowodorów o prostym (nierozgałęzionym) łańcuchu, pik jonu molekularnego (M^+) jest zawsze obecny, choć dla związków o dużej liczbie atomów węgla jego intensywność może być stosunkowo niska. Charakterystyczną cechą fragmentacji jest pojawianie się serii pików oddzielonych o 14 jednostek masy, co odpowiada kolejnym grupom $-CH_2-$.

W obrębie każdej takiej serii:

- najbardziej intensywny pik odpowiada jonowi typu $[C_nH_{2n+1}]^+$, pojawiającemu się przy $m/z = 14n+1$,
- towarzyszą mu słabsze sygnały jonów $[C_nH_{2n}]^+$ oraz $[C_nH_{2n-1}]^+$.

Największą intensywność wykazują zwykle jony zawierające 3-4 atomy węgla. Dla większych fragmentów intensywność sygnałów stopniowo maleje, aż do pików odpowiadającego fragmentowi $[M-C_2H_5]^+$ ($M-29$). Charakterystyczne jest natomiast bardzo słabe występowanie lub brak pików $[M-15]^+$ tj. $[M-CH_3]^+$.

Węglowodory zawierające więcej niż osiem atomów węgla dają bardzo podobne widma, dlatego ich identyfikacja opiera się przede wszystkim na dokładnym wyznaczeniu pików jonu molekularnego.

Widma węglowodorów rozgałęzionych są zbliżone do widm ich liniowych izomerów, jednak rozkład intensywności pików ulega wyraźnym zmianom. Typowy dla n-alkanów stopniowy spadek intensywności zostaje zaburzony przez pojawienie się silnych sygnałów związanych z uprzywilejowaną fragmentacją w miejscu rozgałęzienia.

W praktyce oznacza to, że:

- obserwuje się nagły wzrost intensywności wybranych pików odpowiadających fragmentom powstającym przy miejscu rozgałęzienia,
- analiza tych fragmentów pozwala określić długość najdłuższego łańcucha bocznego.

Fragmentacja w pobliżu rozgałęzienia prowadzi do powstawania charakterystycznych jonów, często z zachowaniem ładunku na części rozgałęzionej. Dodatkowo:

- brak niektórych fragmentów (np. takich, które nie mogą powstać przez prosty rozpad wiązania C-C) stanowi istotną wskazówkę strukturalną,
- obecność wyraźnego pików $[M-15]^+$ wskazuje na obecność grupy metylowej w miejscu rozgałęzienia.

Jony powstające przy rozpadzie w miejscu rozgałęzienia często ulegają dalszej dehydrogenacji, tworząc jony $[C_nH_{2n}]^+$, które mogą być bardziej intensywne niż odpowiadające im jony $[C_nH_{2n+1}]^+$.

Obecność pierścienia nasyconego w cząsteczce wpływa istotnie na przebieg fragmentacji:

- zwiększa się względna intensywność pików jonu molekularnego,
- preferowany jest rozpad wiązania łączącego pierścień z resztą cząsteczki.

Charakterystycznym procesem fragmentacji pierścienia jest eliminacja fragmentów:

- C_2H_4 (28 u),

- $C_2H_5^{\cdot}$ (29 u).

Ze względu na częstą utratę fragmentów o parzystej masie (np. C_2H_4), w widmach cyklicznych węglowodorów częściej niż w związkach acyklicznych obserwuje się jony o parzystych wartościach m/z .

Podobnie jak w węglowodorach rozgałęzionych, rozerwaniu wiązania C-C często towarzyszy utrata atomu wodoru, co prowadzi do powstawania serii jonów: $[C_nH_{2n-1}]^+$ oraz $[C_nH_{2n-2}]^+$.

Dobrym przykładem jest cykloheksan, którego widmo masowe charakteryzuje się:

- wyraźniejszym pikiem jonu molekularnego niż w analogicznych związkach acyklicznych (co wynika z konieczności rozerwania dwóch wiązań C-C),
- silnym pikiem przy $m/z = 56$, odpowiadającym eliminacji C_2H_4 ,
- intensywnym sygnałem przy $m/z = 41$, związanym z jonem z serii $[C_nH_{2n-1}]^+$ (dla $n = 3$).

Alkeny

W widmach masowych alkenów pik jonu molekularnego ($M^{\cdot+}$) jest zazwyczaj dobrze widoczny, szczególnie w przypadku związków zawierających więcej niż jedno wiązanie podwójne. Określenie dokładnego położenia wiązania C=C bywa jednak utrudnione, ponieważ w jonach fragmentacyjnych może dochodzić do jego migracji.

Sytuacja ta wygląda inaczej w przypadku alkenów cyklicznych, a zwłaszcza policyklicznych. W tych układach lokalizacja wiązania podwójnego jest jednoznaczna, co wynika z preferencyjnego rozpadu allilowego zachodzącego bez migracji wiązania podwójnego (reguła 5). Podobny efekt „usztynienia” położenia wiązania C=C obserwuje się również w przypadku jego sprzężenia z grupą karbonylową.

Analogicznie do węglowodorów alifatycznych, widma alkenów wykazują serie pików oddzielonych o 14 jednostek masy ($-CH_2-$). W obrębie tych serii:

- bardziej intensywne są sygnały jonów typu $[C_nH_{2n-1}]^+$ oraz $[C_nH_{2n}]^+$,

- natomiast jony $[C_nH_{2n+1}]^+$ mają zwykle mniejszą intensywność.

Alkeny cykliczne zazwyczaj wykazują wyraźny pik jonu molekularnego. Charakterystycznym dla tej grupy związków mechanizmem fragmentacji jest reakcja retro-Dielsa-Aldera. W wyniku reakcji retro-Dielsa-Aldera dochodzi do rozszczepienia cząsteczki na dwa fragmenty izoprenowe, z których jeden występuje w postaci jonu, a drugi jako cząsteczka obojętna.

Aromatyczne

Obecność pierścienia aromatycznego w cząsteczce wyraźnie stabilizuje jon molekularny (reguła 4). W konsekwencji w widmach masowych obserwuje się intensywny pik jonu molekularnego, co umożliwia również dokładną analizę pików izotopowych $M+1$ oraz $M+2$.

Dobrym przykładem jest naftalen, dla którego pik jonu molekularnego stanowi pik podstawowy, natomiast wybrane fragmenty (np. przy $m/z = 51$) mają znacznie niższą intensywność.

W przypadku benzenu z podstawioną grupą alkilową charakterystycznym elementem widma jest intensywny pik przy $m/z = 91$. Bardzo często jest to pik podstawowy. Powstaje on w wyniku fragmentacji łańcucha bocznego i odpowiada szczególnie stabilnemu jonowi.

Jeżeli w pozycji α (czyli bezpośrednio przy pierścieniu) występuje rozgałęzienie, mogą pojawiać się jony o większych masach (większych od 91), oddzielone o wielokrotność 14 jednostek ($-CH_2$). W takich przypadkach eliminacji ulega zwykle największy fragment alkilowy (zgodnie z regułą 3).

Należy jednak podkreślić, że sama obecność pików przy $m/z = 91$ nie pozwala jednoznacznie wykluczyć rozgałęzienia, ponieważ jon ten może powstawać także w wyniku przegrupowań. Dodatkową wskazówką jest obecność pików $M-1$, który odpowiada rozpadowi typu benzyłowego z utratą atomu wodoru.

W większości przypadków jon o $m/z = 91$ ma strukturę jonu tropyliowego, a nie benzyłowego. Wyjaśnia to m.in. różnice w zachowaniu związków takich jak ksyleny i toluen:

- w ksylenach obserwuje się łatwą utratę grupy metylowej,

- natomiast w toluenie proces ten zachodzi znacznie trudniej.

Mechanizm tego zjawiska obejmuje przegrupowanie jonu molekularnego do struktury metylocykloheptatrienowej, która następnie ulega rozpadowi do stabilnego jonu tropyliowego $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

Dalsza fragmentacja tego jonu często prowadzi do powstania pików przy $m/z = 65$, który odpowiada eliminacji cząsteczki acetyleny (C_2H_2).

W układach, w których łańcuch alkilowy zawiera co najmniej trzy atomy węgla, możliwe jest także przegrupowanie polegające na migracji atomu wodoru połączonej z eliminacją alkeny. W wyniku tego procesu powstaje jon o $m/z = 92$.

Dla monoalkilobenzenu charakterystyczne są również sygnały związane z fragmentacją pierścienia aromatycznego, połączonej z migracją wodoru. W widmach obserwuje się wtedy jony:

- $m/z = 77 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5]^+$
- $m/z = 78 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6]^+$
- $m/z = 79 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7]^+$

Związki hydroksylowe

Alkohole

W widmach masowych alkoholi pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj słabo widoczny dla alkoholi pierwszo- i drugorzędowych, natomiast w przypadku alkoholi trzeciorzędowych często nie jest obserwowany. Szczególnie niską intensywność wykazuje jon molekularny propan-1-olu w porównaniu z jego homologami. W sytuacjach, gdy identyfikacja masy cząsteczkowej jest utrudniona, stosuje się techniki alternatywne, takie jak jonizacja chemiczna lub derywatywacja.

Jednym z najważniejszych procesów fragmentacji alkoholi jest rozpad wiązania C-C znajdującego się w sąsiedztwie atomu tlenu.

- Alkohole pierwszorzędowe dają charakterystyczny, wyraźny pik przy $m/z = 31$, odpowiadający jonowi $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$.
- Alkohole drugorzędowe i trzeciorzędowe fragmentują w analogiczny sposób, prowadząc do powstawania jonów:
 - $[\text{CHR}-\text{OH}]^+$ (np. $m/z = 45, 59, 73, \dots$),
 - $[\text{CRR}'-\text{OH}]^+$ (np. $m/z = 59, 73, 87, \dots$).

Preferencyjnie odszczepiany jest największy podstawnik alkilowy, co wynika z ogólnych zasad fragmentacji (reguła 3). Możliwy jest również rozpad wiązania C-H w sąsiedztwie grupy hydroksylowej, prowadzący do jonu $[\text{M}-\text{H}]^+$, jednak proces ten ma niewielkie znaczenie.

W alkoholach pierwszorzędowych, oprócz fragmentacji w bezpośrednim sąsiedztwie grupy OH, obserwuje się także serię pików wynikających z rozpadu wiązań C-C bardziej oddalonych od atomu tlenu. Wraz ze wzrostem długości łańcucha (powyżej sześciu atomów węgla) widmo zaczyna być zdominowane przez fragmentację charakterystyczną dla węglowodorów, przez co przypomina widmo odpowiedniego alkeny.

W obszarze odpowiadającym jonowi molekularnemu mogą pojawiać się dodatkowe, słabe sygnały odpowiadające jonom typu $[\text{M}-2]^+$ oraz $[\text{M}-3]^+$, co może utrudniać interpretację.

Bardzo charakterystycznym procesem jest eliminacja cząsteczki wody, prowadząca do powstania jonu $[\text{M}-18]^+$. Pik ten jest szczególnie wyraźny w widmach alkoholi pierwszorzędowych. Proces ten zachodzi z udziałem atomu wodoru znajdującego się w dalszej pozycji względem grupy OH (najczęściej w pozycji δ lub γ).

W przypadku wyższych alkoholi intensywność pików $[\text{M}-18]^+$ może być dodatkowo zwiększona wskutek odwodnienia zachodzącego już na etapie wprowadzania próbki do aparatu (efekt termiczny).

Możliwe są również bardziej złożone procesy, w których eliminacji wody towarzyszy jednoczesna eliminacja alkeny. Prowadzi to do powstawania jonów o masach:

- $[\text{M}-46]^+$,

- $[M-74]^+$,
 - $[M-102]^+$,
- co odpowiada utracie fragmentu (alken + H_2O).

Alkohole zawierające rozgałęzione grupy metylowe (np. alkohole terpenowe) często wykazują wyraźny pik $[M-33]^+$, odpowiadający jednoczesnej eliminacji cząsteczki wody i rodnika metylowego.

Alkohole cykliczne ulegają bardziej złożonym procesom fragmentacji. Oprócz eliminacji wody mogą:

- tworzyć jony powstałe w wyniku utraty atomu wodoru,
- ulegać przegrupowaniom prowadzącym do struktur bicyklicznych,
- rozpadać się na mniejsze fragmenty w wyniku rozszczepienia pierścienia.

Pik przy $m/z = 31$ jest ważnym wskaźnikiem obecności alkoholu pierwszorzędowego, szczególnie jeśli jest bardziej intensywny niż sygnały przy $m/z = 45, 59, 73$ itd. Należy jednak pamiętać, że jony powstające z alkoholi drugorzędowych mogą ulegać dalszym przemianom, prowadząc również do powstania jonu o $m/z = 31$, co może komplikować interpretację.

Alkohole benzytowe stanowią odrębną grupę. W ich przypadku:

- pik jonu molekularnego jest zazwyczaj dobrze widoczny,
- obserwuje się jon $[M-OH]^+$, powstający w wyniku rozpadu wiązania przy pierścieniu aromatycznym,
- charakterystyczne są także jony $[M-1]^+$, $[M-2]^+$ oraz $[M-3]^+$, wynikające z kolejnych etapów fragmentacji.

Dalsze przemiany mogą prowadzić do powstania jonu $[C_6H_7]^+$, który następnie ulega eliminacji wodoru, tworząc jon aromatyczny o $m/z = 77$.

W przypadku alkoholi benzytowych zawierających podstawnik w pozycji orto szczególnie łatwo zachodzi eliminacja wody, co objawia się wyraźnym pikiem $[M-18]^+$.

Podobne zjawisko obserwuje się również w układach zawierających grupę hydroksylową bezpośrednio przy pierścieniu (fenole).

Końcowe etapy fragmentacji prowadzą często do powstawania charakterystycznych jonów aromatycznych o $m/z = 77, 78$ i 79 , które są wynikiem dalszej degradacji układu aromatycznego.

Etery

Alifatyczne

W widmach masowych eterów alifatycznych pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj słabo widoczny, choć jego masa jest o 2 jednostki większa niż dla odpowiadającego węglowodoru. Przy zwiększeniu ilości próbki można zaobserwować wyraźniejszy pik $M+1$, co wynika z procesów przeniesienia protonu w reakcjach jon-cząsteczka.

Obecność atomu tlenu można rozpoznać na podstawie charakterystycznych jonów fragmentacyjnych:

- $[RO]^+$ oraz $[ROCH_2]^+$, pojawiających się m.in. przy $m/z = 31, 45, 59, 73$.

Fragmentacja eterów alifatycznych przebiega głównie dwoma torami:

1. Rozpad wiązania C-C w sąsiedztwie atomu tlenu. Dochodzi do rozerwania wiązań znajdujących się obok grupy eterowej. W wyniku tego procesu powstają jony zawierające atom tlenu, z których jeden może dawać pik podstawowy. Preferencyjnie odszczepia się największy podstawnik alkilowy, zgodnie z ogólnymi zasadami fragmentacji. Powstałe jony mogą ulegać dalszym przemianom, np. eliminacji alkenu (często etylenu), co prowadzi do powstawania intensywnych sygnałów wtórnych. Proces ten jest szczególnie istotny, gdy atom węgla sąsiadujący z tlenem jest rozgałęziony.
2. Rozpad wiązania C-O. W tym przypadku ładunek pozostaje na fragmencie alkilowym. Dla eterów zawierających długie łańcuchy alkilowe widma stają się podobne do widm odpowiadających im węglowodorów, ponieważ dominują fragmenty węglowodorowe.

Acetale stanowią szczególną grupę eterów. Ich widma charakteryzują się:

- bardzo słabym lub niewidocznym pikiem jonu molekularnego,
- obecnością pików odpowiadających fragmentom typu $[M-R]^+$, $[M-OR]^+$ (lub $[M-OR']^+$),
- obecnością jonu $[M-H]^+$.

W każdym z tych procesów istotną rolę odgrywa atom tlenu, który ułatwia przebieg fragmentacji. Najłatwiej odszczepiany jest największy podstawnik.

Podobnie jak w eterach, w jonach zawierających atom tlenu może zachodzić migracja wodoru, po której następuje eliminacja alkeny. Ketale wykazują analogiczne zachowanie.

Aromatyczne

W eterach aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj wyraźny, co wynika ze stabilizującego wpływu pierścienia aromatycznego.

Charakterystycznym procesem jest rozpad wiązania między atomem tlenu a fragmentem alkilowym połączonym z pierścieniem. Powstałe jony mogą ulegać dalszej fragmentacji, prowadząc do szeregu charakterystycznych jonów aromatycznych.

Typowe są:

- jony powstające w wyniku utraty fragmentów alkilowych,
- jony aromatyczne przy $m/z = 77$ i 78 , będące produktami dalszej degradacji pierścienia.

Jeżeli podstawnik alkilowy zawiera więcej niż dwa atomy węgla, może zachodzić fragmentacja analogiczna do obserwowanej w alkilobenzenach, obejmująca migrację wodoru i rozpad w pozycji względem pierścienia aromatycznego. Proces ten jest stabilizowany głównie przez pierścień aromatyczny, natomiast udział atomu tlenu w tym przypadku jest mniejszy.

Rozpad wiązań C-C w bezpośrednim sąsiedztwie atomu tlenu ma w takich układach drugorzędne znaczenie.

Ketony

Alifatyczne

W widmach masowych ketonów alifatycznych pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj dobrze widoczny. Najważniejszym procesem fragmentacji jest rozpad wiązań C-C znajdujących się bezpośrednio przy grupie karbonylowej. W wyniku tego procesu powstają jony acyliowe, które są stabilizowane rezonansowo.

Fragmentacja ta prowadzi najczęściej do powstania jonów o $m/z = 43, 57, 71$ itd., przy czym pik podstawowy bardzo często odpowiada utracie większego podstawnika alkilowego.

Jeżeli jeden z łańcuchów alkilowych przyłączonych do grupy karbonylowej zawiera co najmniej trzy atomy węgla, może zachodzić charakterystyczne przegrupowanie polegające na:

- migracji atomu wodoru,
- jednoczesnym rozerwaniu wiązania C–C w odpowiedniej pozycji względem grupy karbonylowej.

Proces ten prowadzi do powstania stabilnego jonu i jest znany jako przegrupowanie McLafferty'ego. Proste rozerwanie tego wiązania bez migracji wodoru jest niekorzystne energetycznie, ponieważ prowadziłoby do powstania niestabilnego układu z dwoma sąsiadującymi centrami dodatnimi.

W przypadku ketonów o długich łańcuchach alkilowych interpretacja widma może być utrudniona, ponieważ:

- fragmenty acylowe i węglowodorowe mogą mieć tę samą nominalną masę (np. grupa C=O odpowiada masie dwóch grup $-CH_2-$),
- wielokrotne procesy fragmentacji komplikują analizę szkieletu węglowego.

W takich sytuacjach pomocne może być chemiczne przekształcenie ketonu (np. redukcja grupy karbonylowej do grupy metylenowej) i analiza widma powstałego węglowodoru.

Cykliczne

Ketony cykliczne wykazują wyraźny pik jonu molekularnego. Podstawowym procesem fragmentacji jest również rozpad wiązań sąsiadujących z grupą karbonylową, jednak powstałe jony ulegają dalszym przemianom, prowadząc do bardziej stabilnych struktur.

Dla typowych ketonów cyklicznych często obserwuje się intensywny pik przy $m/z = 55$, który powstaje w wyniku:

- migracji atomu wodoru,
- przekształcenia pierwotnego rodnika w bardziej stabilny układ sprzężony,
- utworzenia jonu stabilizowanego rezonansowo.

W trakcie fragmentacji mogą powstawać także inne charakterystyczne jony, wynikające z dalszego rozpadu pierścienia i przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych.

Aromatyczne

W ketonach aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj wyraźny dzięki stabilizacji przez pierścień aromatyczny.

Typowym procesem fragmentacji jest rozpad wiązania pomiędzy grupą karbonylową a pierścieniem aromatycznym, prowadzący do powstania jonu typu: $[\text{Ar-CO}]^+$ (np. $m/z = 105$ dla układu fenylowego). Jon ten bardzo często odpowiada pikowi podstawowemu.

Dalsza fragmentacja obejmuje:

- eliminację tlenku węgla (CO), prowadzącą do powstania jonu aryłowego (np. $m/z = 77$),
- inne procesy zależne od charakteru podstawników w pierścieniu.

Rozpad wiązania po drugiej stronie grupy karbonylowej (po stronie alkilowej) ma mniejsze znaczenie, choć jego intensywność może być modyfikowana przez:

- grupy elektronowyciągające (zwiększające intensywność),
- grupy elektronodonorowe (osłabiające fragmentację).

Jeżeli łańcuch alkilowy zawiera co najmniej trzy atomy węgla, w ketonach aromatycznych może zachodzić również przegrupowanie analogiczne do McLafferty'ego, prowadzące do eliminacji alkeny i powstania stabilnego jonu.

W przypadku ketonów aromatycznych zawierających heteroatomy (np. chlor) widmo masowe dostarcza dodatkowych informacji strukturalnych:

- obecność charakterystycznego układu pików M i $M + 2$ pozwala na identyfikację atomu chloru,
- stosunek intensywności tych pików (ok. 3:1) potwierdza obecność jednego atomu tego pierwiastka.

Fragmenty zawierające chlor również wykazują analogiczne dublety pików, co umożliwia ich jednoznaczną identyfikację.

Analiza intensywności poszczególnych jonów wskazuje, że:

- jony zawierające zarówno pierścień aromatyczny, jak i grupę karbonylową są zazwyczaj bardziej stabilne niż jony zawierające jedynie pierścień,
- wpływ podstawników (np. chloru w pozycji para) jest wynikiem równowagi między efektem indukcyjnym (elektronowyciągającym) a efektem rezonansowym (elektronodonorowym), co znajduje odzwierciedlenie w rozkładzie intensywności pików.

Aldehydy

Alifatyczne

W widmach masowych aldehydów alifatycznych pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj widoczny, choć jego intensywność może być umiarkowana. Charakterystyczne procesy fragmentacji obejmują rozpad wiązań C-H oraz C-C znajdujących się w sąsiedztwie grupy karbonylowej.

W wyniku tych przemian powstają m.in.:

- jon $[M-1]^+$, będący efektem utraty atomu wodoru — jest to ważny sygnał diagnostyczny, nawet dla aldehydów o długich łańcuchach,
- jon $[CHO]^+$ $m/z = 29$.

Należy jednak zwrócić uwagę, że w aldehydach zawierających cztery lub więcej atomów węgla pik przy $m/z = 29$ może również odpowiadać jonowi węglowodorowemu $[C_2H_5]^+$, co wymaga ostrożnej interpretacji.

Dla aldehydów o dłuższych łańcuchach (≥ 4 atomy węgla) istotne znaczenie ma **przegrupowanie McLafferty'ego**, które prowadzi do powstawania jonów o $m/z = 44, 58, 72$ itd. Wartości te zależą od budowy łańcucha alkilowego.

Proces ten zachodzi poprzez cykliczny stan przejściowy i prowadzi do powstania jonów stabilizowanych rezonansowo, co przekłada się na ich wyraźną obecność w widmie.

Dla aldehydów o prostych łańcuchach charakterystyczne są również dodatkowe procesy eliminacji:

- $[M-18]^+$ - eliminacja wody,
- $[M-28]^+$ - eliminacja etylenu,
- $[M-43]^+$ - utrata fragmentu zawierającego grupę $-CHO$,
- $[M-44]^+$ - eliminacja fragmentu odpowiadającego nienasyconemu alkoholowi.

Procesy te wynikają ze złożonych przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego widmo coraz bardziej upodabnia się do widma węglowodoru, z dominującymi pikami przy $m/z = 29, 43, 57, 71$ itd.

Aromatyczne

W aldehydach aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj intensywny, co wynika ze stabilizacji przez pierścień aromatyczny. Bardzo charakterystyczny jest również pik $[M-1]^+$, odpowiadający utracie atomu wodoru z grupy aldehydowej. W wielu przypadkach jego

intensywność może być porównywalna, a nawet większa niż intensywność pików jonów molekularnych.

Powstały jon może ulegać dalszym przemianom:

- eliminacji tlenku węgla (CO), prowadzącej do powstania jonów fenylowych $[C_6H_5]^+$ o $m/z = 77$,
- następnie eliminacji acetyleny (C_2H_2), co prowadzi do powstania jonów o $m/z = 51$.
- Podsumowując, najważniejsze cechy widm aldehydów to:
 - obecność pików $[M-1]^+$ jako istotnego sygnału diagnostycznego,
 - możliwość występowania przegrupowania McLafferty'ego,
 - stopniowe upodabnianie się widma do widma węglowodorowego wraz ze wzrostem długości łańcucha,
 - w przypadku układów aromatycznych - dominujący wpływ stabilizacji rezonansowej pierścienia.

Kwasy karboksylowe

Alifatyczne

W widmach masowych monokarboksylowych kwasów alifatycznych o prostym łańcuchu pik jonów molekularnych (M^+) jest zazwyczaj słabo intensywny, ale możliwy do zaobserwowania.

Najbardziej charakterystycznym sygnałem jest pik przy $m/z = 60$, który często stanowi pik podstawowy. Odpowiada on jonowi powstającemu w wyniku przegrupowania McLafferty'ego. Proces ten zachodzi szczególnie łatwo, gdy w pozycji α względem grupy karboksylowej występuje rozgałęzienie.

W przypadku kwasów o krótkich łańcuchach istotne są także:

- jon $[M-OH]^+$,

- jon $[M-COOH]^+$,

które powstają w wyniku rozpadu wiązań sąsiadujących z grupą karbonylową.

Dla kwasów o długich łańcuchach alifatycznych widmo staje się bardziej złożone i zawiera dwie charakterystyczne serie pików:

1. Fragmenty zawierające atom tlenu:

- $m/z = 45, 59, 73, 87, \dots$ odpowiadające jonom powstałym z zachowaniem grupy karboksylowej.

2. Fragmenty węglowodorowe:

- $m/z = 29, 43, 57, 71, 85, \dots$ wynikające z rozpadu łańcucha alkilowego.

Dodatkowo w serii węglowodorowej pojawiają się także inne charakterystyczne piki, np. przy $m/z = 27, 28, 41, 42, 56, 69, 70$ itd.

Podsumowując, widma długołańcuchowych kwasów karboksylowych charakteryzują się:

- obecnością pików wynikającego z przegrupowania McLafferty'ego ($m/z = 60$),
- serią pików w odstępach co 14 jednostek masy ($-CH_2-$),
- współwystępowaniem fragmentów tlenowych i węglowodorowych.

W obrębie każdej grupy szczególnie istotne są jony zawierające dwa atomy tlenu, które często dominują nad odpowiadającymi im fragmentami czysto węglowodorowymi.

Kwasy dikarboksylowe ze względu na niską lotność rzadko analizuje się bezpośrednio metodą EI. W praktyce często poddaje się je derywatywacji (np. estryfikacji), co zwiększa ich prężność par i umożliwia analizę.

Aromatyczne

W przypadku kwasów aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj wyraźny dzięki stabilizacji przez pierścień aromatyczny.

Do najważniejszych procesów fragmentacji należą:

- utrata grupy hydroksylowej: $[M-17]^+$,

- utrata całej grupy karboksylowej: $[M-45]^+$.

Charakterystycznym zjawiskiem jest również eliminacja cząsteczki wody $[M-18]^+$, która zachodzi szczególnie łatwo, gdy w pozycji orto względem grupy karboksylowej znajduje się podstawnik zawierający atom wodoru.

Jest to przykład tzw. efektu orto, polegającego na tym, że odpowiednie rozmieszczenie podstawników umożliwia powstanie sześcioczłonowego stanu przejściowego, co znacznie ułatwia eliminację małych cząsteczek, takich jak:

- H_2O ,
- ROH ,
- NH_3 .

Podsumowując, widma kwasów karboksylowych wyróżniają się:

- obecnością charakterystycznego przegrupowania McLafferty'ego (dla układów alifatycznych),
- wyraźnymi sygnałami związanymi z eliminacją fragmentów zawierających tlen,
- w przypadku układów aromatycznych — istotnym wpływem efektów strukturalnych, takich jak efekt orto.

Estry kwasów karboksylowych

Alifatyczne

W widmach masowych estrów alifatycznych pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj dobrze widoczny, szczególnie dla estrów metylowych kwasów o długich łańcuchach. Nawet związki o bardzo dużych masach cząsteczkowych, takie jak woski, wykazują obecność tego piku. W zakresie m/z ok. 130-200 jego intensywność może być niewielka, jednak rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej.

Najbardziej charakterystycznym procesem fragmentacji jest przegrupowanie McLafferty'ego, prowadzące do powstania stabilnego jonu. Dla estrów metylowych nierozgałęzionych kwasów alifatycznych typowy jest intensywny pik przy $m/z = 74$, który bardzo często stanowi pik podstawowy (dla związków zawierających od kilku do kilkudziesięciu atomów węgla). Położenie tego piku pozwala wnioskować zarówno o części kwasowej, jak i alkoholowej cząsteczki.

Rozpad wiązań w sąsiedztwie grupy karbonylowej prowadzi do powstawania kilku typów jonów fragmentacyjnych:

- jon alkilowy R^+ , który jest dobrze widoczny dla krótkich łańcuchów, lecz jego znaczenie maleje wraz z wydłużaniem łańcucha,
- jon acyliowy $[R-CO]^+$, który jest łatwy do identyfikacji i w przypadku estrów metylowych odpowiada pikowi $[M-31]^+$,
- jony zawierające fragmenty alkoholowe lub estrowe, które mają mniejsze znaczenie diagnostyczne.

W estrach, w których dominuje część pochodząca od kwasu, obserwuje się fragmentację podobną jak dla wolnych kwasów karboksylowych. Prowadzi to do powstawania dwóch głównych serii pików:

1. Jony węglowodorowe:

- $m/z = 29, 43, 57, 71, \dots$

2. Jony zawierające atomy tlenu:

- $m/z = 59, 73, 87, \dots$

Piki te występują w odstępach co 14 jednostek masy ($-CH_2-$). W każdej grupie zwykle bardziej intensywny jest jon zawierający tlen.

W praktyce obserwuje się pewne odchylenia w intensywności pików izotopowych, szczególnie dla $M+1$. Może to wynikać z reakcji jon-cząsteczka zachodzących przy dużym stężeniu próbki, co należy uwzględnić podczas interpretacji widma.

W estrach, w których istotną rolę odgrywa część pochodząca od alkoholu (np. estry alkoholi tłuszczowych), obserwuje się procesy analogiczne do odwodnienia alkoholi:

- możliwa jest eliminacja cząsteczki kwasu karboksylowego,
- procesowi temu towarzyszy migracja atomu wodoru do atomu tlenu.

Alternatywnie może zachodzić przegrupowanie McLafferty'ego, w którym atom wodoru migruje do atomu tlenu grupy karbonylowej.

W szczególnych przypadkach, takich jak estry steroidowe (np. octany), eliminacja cząsteczki kwasu zachodzi tak łatwo, że pik jonu molekularnego może być niewidoczny. Co istotne, te same związki w formie alkoholi często wykazują wyraźny pik jonu molekularnego.

Dla estrów alkoholi o długich łańcuchach charakterystyczne są również piki:

- $m/z = 61, 75, 89, \dots$

Powstają one w wyniku przeniesienia dwóch atomów wodoru do fragmentu zawierającego tlen i eliminacji alkeny, co prowadzi do powstania protonowanego kwasu karboksylowego.

Estry kwasów dikarboksylowych wykazują dobrze widoczny pik jonu molekularnego oraz charakterystyczne jony:

- $[\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{CO}]^+$,
- $[\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n]^+$.

Benzyłowe i fenylowe

Estry zawierające grupę benzyłową lub fenylową często ulegają eliminacji cząsteczki ketenu ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$). Proces ten jest bardzo wydajny i często prowadzi do powstania pików podstawowych.

Dla estrów benzytowych charakterystyczne są:

- jon acyliowy przy $m/z = 43$,
- jon aromatyczny przy $m/z = 91$,

które dominują w widmie.

Kwasów aromatycznych

W estrach aromatycznych (np. benzoesanach) pik jonu molekularnego jest wyraźny dla krótkich grup alkilowych (np. metylowych), jednak jego intensywność gwałtownie maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoholowego.

Do najważniejszych procesów fragmentacji należą:

- utrata grupy alkoksylowej: $[M-OR]^+$,
- utrata fragmentu $[COOR]^+$.

Dla estrów metylowych odpowiadają im odpowiednio piki $[M-31]^+$ i $[M-59]^+$.

W miarę wydłużania łańcucha alkilowego rośnie znaczenie trzech typów fragmentacji:

1. przegrupowania McLafferty'ego,
2. przegrupowania z udziałem dwóch atomów wodoru i eliminacją fragmentu allilowego,
3. rozpadu z powstaniem kationu alkilowego R^+ .

Procesy te prowadzą do powstawania jonów odpowiadających formom kwasu aromatycznego (zarówno neutralnego, jak i protonowanego).

W estrach aromatycznych z podstawnikami w pozycji orto obserwuje się łatwą eliminację alkoholu (ROH), co jest związane z tzw. efektem orto. Powstałe jony mogą następnie ulegać dalszej fragmentacji, np. eliminacji tlenu węgla.

Szczególnym przypadkiem są estry kwasu ftalowego. W ich widmach często pojawia się intensywny pik przy $m/z = 149$, który odpowiada stabilnemu jonowi powstającemu w wyniku wieloetapowych przegrupowań i eliminacji.

Ponieważ estry kwasu ftalowego są powszechnie stosowane jako plastyfikatory, obecność tego piku może wskazywać na zanieczyszczenia próbki.

Aminy

Alifatyczne

jest związane z tzw. efektem orto. Powstałe jony mogą następnie ulegać dalszej fragmentacji, np. eliminacji tlenu węgla.

Szczególnym przypadkiem są estry kwasu ftalowego. W ich widmach często pojawia się intensywny pik przy $m/z = 149$, który odpowiada stabilnemu jonowi powstającemu w wyniku wieloetapowych przegrupowań i eliminacji.

Ponieważ estry kwasu ftalowego są powszechnie stosowane jako plastyfikatory, obecność tego piku może wskazywać na zanieczyszczenia próbki.

Aminy

Aminy alifatyczne

W widmach masowych alifatycznych monoamin pik jonu molekularnego (M^+) pojawia się przy nieparzystej wartości m/z (zgodnie z regułą azotową), jednak jego intensywność jest zazwyczaj niewielka. W przypadku amin o długich lub silnie rozgałęzionych łańcuchach alkilowych pik ten może być niewidoczny.

Najważniejszym procesem fragmentacji jest rozpad wiązania C-C znajdującego się bezpośrednio przy atomie azotu. W wyniku tego procesu powstaje stabilizowany jon aminowy, który często odpowiada pikowi podstawowemu.

Dla pierwszorzędowych amin nierozgałęzionych w pozycji α charakterystyczny jest jon:

- $m/z = 30 \rightarrow [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$

Ten sam typ fragmentacji zachodzi również w aminach drugorzędowych i trzeciorzędowych, o ile nie występuje rozgałęzienie przy atomie węgla α . W przypadku obecności rozgałęzienia preferencyjnie odszczepiany jest największy podstawnik.

Jeżeli w pozycji α nie występuje rozgałęzienie, często obserwuje się także pik $[\text{M}-1]^+$, odpowiadający utracie atomu wodoru. Proces ten jest bardziej wyraźny niż w alkoholach, ponieważ atom azotu (mniej elektroujemny niż tlen) lepiej stabilizuje powstający jon.

Pierwszorzędowe aminy o prostych łańcuchach wykazują charakterystyczne serie pików:

- $m/z = 30, 44, 58, \dots$

Powstają one w wyniku kolejnych rozpadów wiązań C–C. Towarzyszą im również typowe fragmenty węglowodorowe:

- $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+, [\text{C}_n\text{H}_{2n}]^+, [\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^+$

W efekcie widmo zawiera grupy pików oddzielone o 14 jednostek masy, w których obecne są jony typu $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}]^+$.

Ze względu na łatwość powstawania najbardziej stabilnych fragmentów, sygnały w obszarze wysokich mas (blisko jonu molekularnego) są zwykle bardzo słabe.

W aminach o długich łańcuchach możliwe jest także powstawanie jonów o strukturze cyklicznej, zawierających pierścienie pięcio- lub sześciocłonowe. Powstają one w wyniku wewnętrznych przegrupowań cząsteczki.

Pik przy $m/z = 30$ jest ważną wskazówką obecności aminy pierwszorzędowej, jednak nie stanowi jednoznacznego dowodu. Jony o tej masie mogą powstawać również w wyniku dalszej fragmentacji amin drugorzędowych i trzeciorzędowych, prowadząc do serii pików:

- $m/z = 30, 44, 58, 72, \dots$

Proces ten jest analogiczny do fragmentacji obserwowanej w alkoholach i eterach i jest dodatkowo wzmacniany przez rozgałęzienie łańcucha.

W przypadku estrów aminokwasów fragmentacja zachodzi przy wiązaniach C-C sąsiadujących z atomem azotu. Preferencyjnie odszczepia się grupa karboalkoksyłowa (-COOR). Powstałe fragmenty mogą ulegać dalszym przemianom, prowadząc ostatecznie do powstania jonu o $m/z = 30$.

Cykliczne

W przeciwieństwie do amin alifatycznych, aminy cykliczne wykazują zazwyczaj wyraźny pik jonu molekularnego, nawet jeśli zawierają podstawnik w pozycji α .

Podstawowe procesy fragmentacji obejmują:

- utratę atomu wodoru z pozycji α , prowadzącą do powstania jonu $[M-1]^+$,
- otwarcie pierścienia, po którym następuje dalsza fragmentacja.

Dla typowych amin cyklicznych obserwuje się charakterystyczne jony fragmentacyjne przy:

- $m/z = 70, 57, 56, 44, 43, 42, 30, 29, 28$

Podczas fragmentacji podstawnik przy pierścieniu jest często eliminowany, co jest zgodne z ogólnymi zasadami fragmentacji.

Aromatyczne

W aminach aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj intensywny i, podobnie jak w aminach alifatycznych, występuje przy nieparzystej wartości m/z .

Typowe procesy fragmentacji obejmują:

- utratę atomu wodoru z grupy aminowej: $[M-1]^+$,
- eliminację cząsteczki HCN, po której następuje dalsza utrata wodoru.

W wyniku tych przemian powstają charakterystyczne jony o $m/z = 66$ i 65 .

W aminach alkiloaromatycznych dominującym procesem jest rozpad wiązania C-C w sąsiedztwie atomu azotu. Oznacza to, że w przeciwieństwie do eterów alkiloaromatycznych (gdzie dominującą rolę odgrywa pierścień aromatyczny), w aminach większy wpływ na przebieg fragmentacji ma atom azotu jako heteroatom.

Amidy

Alifatyczne

W widmach masowych monoamidów alifatycznych o prostym łańcuchu pik jonu molekularnego (M^+) jest zazwyczaj widoczny. Kierunek fragmentacji zależy od długości części acylowej oraz od liczby i rodzaju podstawników alkilowych przy atomie azotu.

Dla pierwszorzędowych amidów (o łańcuchach dłuższych niż propionamid) najbardziej charakterystycznym procesem jest przegrupowanie McLafferty'ego, które prowadzi do powstania jonu o $m/z = 59$. Pik ten bardzo często stanowi pik podstawowy.

Jeżeli w pozycji α występuje rozgałęzienie, pojawiają się homologiczne jony o wyższych masach:

- $m/z = 73, 87, \dots$

Drugim ważnym procesem fragmentacji pierwszorzędowych amidów jest rozpad wiązania między grupą acylową a grupą aminową, prowadzący do powstania jonu:

- $m/z = 44 \rightarrow [O=C=NH_2]^+$

Dla najprostszych amidów (zawierających do trzech atomów węgla) oraz niektórych izomerów (np. izobutyroamidu) jon ten może odpowiadać pikowi podstawowemu.

Możliwy jest również rozpad bardziej odległych wiązań w cząsteczce, często połączony z przegrupowaniem i cyklizacją, co prowadzi do powstania dodatkowych jonów o umiarkowanej intensywności.

W przypadku amidów drugorzędowych i trzeciorzędowych sytuacja jest bardziej zróżnicowana:

- jeśli w części acylowej obecny jest atom wodoru w odpowiedniej pozycji, możliwe jest przegrupowanie McLafferty'ego, które daje intensywne piki,
- jeżeli natomiast grupa N-alkilowa jest stosunkowo długa (więcej niż dwa atomy węgla), a część acylowa krótka, dominować może alternatywny mechanizm fragmentacji.

Mechanizm ten obejmuje:

- rozpad wiązania w grupie N-alkilowej,
- jednoczesny rozpad wiązania C–N przy grupie karbonylowej,
- migrację atomu wodoru,
- eliminację cząsteczki ketenu ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$),

co prowadzi do powstania charakterystycznego jonu:

- $m/z = 30 \rightarrow [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$

Aromatyczne

W amidach aromatycznych (np. benzamidzie) pik jonu molekularnego jest zazwyczaj dobrze widoczny dzięki stabilizacji przez pierścień aromatyczny.

Jednym z głównych procesów fragmentacji jest utrata grupy aminowej ($-\text{NH}_2$), prowadząca do powstania stabilizowanego rezonansowo jonu benzoilowego. Jon ten może następnie ulegać dalszemu rozpadowi, prowadząc do powstania jonu fenylowego ($m/z = 77$).

Równoległe może zachodzić inna ścieżka fragmentacji, prowadząca do powstania jonu:

- $m/z = 44$,

który pojawia się z umiarkowaną intensywnością i jest związany z rozpadem fragmentu amidowego.

Podsumowując, najważniejsze cechy widm amidów to:

- obecność przegrupowania McLafferty'ego (szczególnie dla amidów pierwszorzędowych),
- charakterystyczne jony przy $m/z = 59$ oraz 44 ,
- możliwość powstawania jonu $m/z = 30$ w bardziej złożonych układach,

dla amidów aromatycznych - dominujący wpływ stabilizacji rezonansowej pierścienia.

Związki halogenowe

Jedną z najważniejszych cech widm masowych związków halogenowych jest obecność charakterystycznych pików izotopowych, wynikających z naturalnego składu izotopowego chloru i bromu.

- Związek zawierający jeden atom chloru wykazuje pik $[M+2]^+$ o intensywności ok. $1/3$ intensywności pików jonu molekularnego.
- Związek zawierający jeden atom bromu wykazuje pik $[M+2]^+$ o intensywności zbliżonej do intensywności pików jonu molekularnego (stosunek $\sim 1:1$).

W przypadku większej liczby atomów halogenów pojawiają się kolejne piki:

- dwa atomy Cl/Br \rightarrow piki $M, M+2, M+4$,
- trzy atomy $\rightarrow M, M+2, M+4, M+6$,
- większa liczba \rightarrow rozbudowane multiplety izotopowe.

Na tej podstawie można określić liczbę atomów chloru i/lub bromu w cząsteczce. W praktyce należy jednak pamiętać, że dla związków o dużej liczbie atomów halogenu piki o najwyższej masie mogą być bardzo słabe.

Fluor i jod są pierwiastkami praktycznie monoizotopowymi, dlatego nie dają charakterystycznych pików $[M+2]^+$.

W analizie widm pomocne jest porównanie intensywności pików izotopowych:

- zarówno dla jonu molekularnego,

- jak i dla jonów fragmentacyjnych zawierających halogen.

Metoda ta jest szczególnie skuteczna dla związków aromatycznych. W przypadku związków alifatycznych jej zastosowanie jest ograniczone ze względu na słabą intensywność pików jonu molekularnego.

Tabela 1. Intensywność pików izotopowych (s stosunku do M) dla kombinacji chloru i bromu [1]

Halogen	% M+2	% M+4	% M+6	% M+8	% M+10	% M+12
Cl	32,6					
Cl ₂	65,3	10,6				
Cl ₃	97,8	31,9	3,5			
Cl ₄	131,0	63,9	14,0	1,2		
Cl ₅	163,0	106,0	34,7	5,7	0,4	
Cl ₆	196,0	161,0	69,4	17,0	2,2	0,1
Br	97,9					
Br ₂	195,0	95,5				
Br ₃	293,0	286,0	93,4			
BrCl	130,0	31,9				
BrCl ₂	163,0	74,4	10,4			
Br ₂ Cl	228,0	159,0	31,2			

Chlorki alifatyczne

W chlorkach alifatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj słabo widoczny i możliwy do wykrycia głównie dla najprostszych związków.

Charakterystyczne procesy fragmentacji obejmują:

- rozpad wiązania C-C w sąsiedztwie atomu chloru, prowadzący do jonu [CH₂Cl]⁺ (m/z = 49 oraz 51 dla izotopu),
- rozpad wiązania C-Cl, prowadzący do powstania:
 - jonu Cl⁺ (słaby sygnał),
 - jonu alkilowego R⁺ (intensywny dla krótkich łańcuchów).

Dla dłuższych łańcuchów obserwuje się charakterystyczne jony:

- $[\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}]^+$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$,

z których szczególnie stabilny jest jon odpowiadający strukturze pięciocząonowej.

Możliwa jest również eliminacja HCl:

- $[\text{M}-36]^+$,

jednak pik ten ma zazwyczaj niewielką intensywność.

Widma chlorków alifatycznych mają w dużej mierze charakter węglowodorowy.

Bromki alifatyczne

Bromki alifatyczne wykazują bardzo podobne zachowanie do chlorków, jednak wyróżniają się bardziej wyraźnym układem pików izotopowych (stosunek $\sim 1:1$ dla M i $M + 2$).

Jodki alifatyczne

Jodki alifatyczne wykazują stosunkowo intensywny pik jonu molekularnego. Nie obserwuje się charakterystycznych pików izotopowych, ponieważ jod występuje praktycznie jako jeden izotop.

Obecność jodu można rozpoznać po:

- dużych odstępach między pikami (127 jednostek masy),
- stosunkowo słabym piku izotopowym (wynikającym głównie z obecności ^{13}C).

Fragmentacja przebiega podobnie jak dla chlorków i bromków, choć charakterystyczne jony są zwykle mniej wyraźne.

Fluorki alifatyczne

Fluorki alifatyczne wykazują bardzo słaby pik jonu molekularnego. Ze względu na brak izotopów fluoru identyfikacja opiera się głównie na charakterystycznych fragmentach.

Najważniejsze jony diagnostyczne:

- $m/z = 69 \rightarrow [\text{CF}_3]^+$ (często pik podstawowy),
- $m/z = 131 \rightarrow [\text{C}_3\text{F}_5]^+$,

- $m/z = 181 \rightarrow [C_4F_7]^+$.

Często obserwuje się również:

- $[M-F]^+$,

a także intensywne procesy fragmentacji w pobliżu atomu węgla związanym z fluorem, wynikające z jego wysokiej elektroujemności.

Halogenki benzyłowe

W halogenkach benzyłowych pik jonu molekularnego jest dobrze widoczny. Charakterystycznym procesem jest łatwe odszczepienie atomu halogenu, prowadzące do powstania stabilnego jonu benzyłowego (tropyliowego).

Fragmentacja prowadzi również do powstawania jonów aromatycznych, których intensywność rośnie wraz ze stopniem podstawienia pierścienia.

Halogenki aromatyczne

W halogenkach aromatycznych pik jonu molekularnego jest zazwyczaj intensywny. Typowym procesem fragmentacji jest odszczepienie atomu halogenu:

- $[M-X]^+$,

co prowadzi do powstania stabilnych jonów aromatycznych

Podsumowanie

Związki halogenowe w spektrometrii mas EI rozpoznaje się głównie na podstawie:

- charakterystycznych układów pików izotopowych (Cl, Br),
- obecności typowych fragmentów zawierających halogen,
- specyficznych procesów eliminacji (np. HCl, CO, keten),
- stabilnych jonów aromatycznych w układach benzenowych.

Część 2 - Spektroskopia w podczerwieni

Teoria

Aparatura

Charakterystyczne pasma drgań w widmach IR

Charakterystyczne pasma absorpcji w widmach IR są przypisywane określonym grupom funkcyjnym na podstawie badań wielu związków chemicznych. Zakresy te są dobrze znane, ale dokładna wartość częstości drgań zależy od struktury cząsteczki i jej fizycznego stanu skupienia. Częstości absorpcji mogą się nieco różnić w zależności od otoczenia chemicznego danej grupy.

Poniższy przegląd przedstawia charakterystyczne pasma drgań dla podstawowych typów grup funkcyjnych i klas związków organicznych. Skupia się on głównie na najważniejszych i najbardziej diagnostycznych pasmach.

Alkany

Widma alkanów można analizować poprzez obserwację drgań rozciągających i zginających wiązania C–H oraz C–C. Mimo, że pasma drgań C–C są słabe i mało charakterystyczne, największe znaczenie mają pasma związane z drganiami grup metylowych (CH₃) i metylenowych (CH₂).

Drgania rozciągające C–H

Węglowodory nasycone wykazują absorpcję C–H w zakresie 3000-2840 cm⁻¹.

- Grupy metylowe (CH₃):
 - Asymetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy około 2962 cm⁻¹.
 - Symetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy około 2872 cm⁻¹.
 - Obecność wielu grup metylowych wzmacnia intensywność tych pasm.
- Grupy metylenowe (CH₂):
 - Asymetryczne drgania pojawiają się przy ok. 2926 cm⁻¹.
 - Symetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy ok. 2853 cm⁻¹.

- W przypadku pierścieni z naprężeniem częstotliwości te mogą ulec nieznacznemu przesunięciu.

Drgania zginające C–H

- Grupy metylowe:
 - Drgania symetryczne występują przy około 1375 cm^{-1} .
 - Drgania asymetryczne w pobliżu 1450 cm^{-1} .
 - Drgania te mogą się nakładać z pasmami metylenowymi.
- Grupy metylenowe:
 - Drgania nożycowe pojawiają się przy około 1465 cm^{-1} .
 - Drgania wahadłowe występują w pobliżu 720 cm^{-1} (dla alkanów z dłuższym łańcuchem).
 - Wachlarzowe i skręcające drgania obserwuje się w zakresie $1350\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, ale są one słabe i mniej diagnostyczne.

Alkany rozgałęzione

Widma rozgałęzionych alkanów wykazują dodatkowe pasma wynikające z obecności trzeciorzędowych grup alkilowych i geminalnych grup metylowych.

- Grupy trzeciorzędowe:
 - Drgania rozciągające C–H pojawiają się słabo w okolicy 2890 cm^{-1} .
- Geminalne grupy metylowe (np. izopropylowe, t-butylowe):
 - Występują charakterystyczne dublety:
 - izopropyl: $1385\text{--}1380$ i $1370\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$.
 - t-butyl: $1395\text{--}1385$ i ok. 1370 cm^{-1} .
 - Dublety te wynikają z interakcji między zgodnymi i niezgodnymi w fazie drganiami zginającymi grup CH_3 przyłączonych do tego samego atomu węgla.
 - Drgania wahadłowe w tych grupach dają słabe sygnały, typowo w rejonie $932\text{--}919\text{ cm}^{-1}$.

Cykloalkany

Drgania rozciągające C–H

W cykloalkanach, w których pierścień nie jest naprężony, pasma rozciągające grup CH_2 mają podobne położenie jak w alkanach prostych. Jednak gdy pierścień jest napięty (np. w małych cyklicznych cząsteczkach), pasma te przesuwają się w stronę wyższych częstości. Przykładowo, grupy CH_2 i CH w związkach o małych pierścieniach, takich jak monoalkilocyklopropany, wykazują absorpcję w zakresie $3100\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$.

Drgania zginające C–H

Obecność pierścienia wpływa na częstość drgań nożycowych grup CH_2 . W porównaniu z liniowymi alkanami, w cykloalkanach pasma te przesuwają się ku niższym częstościom. Efekt ten pozwala często rozróżnić pasma związane z grupami metylenowymi (CH_2) i metylowymi (CH_3), które w innych przypadkach mogą się pokrywać.

Alkeny

Drgania rozciągające C=C

Obecność wiązania podwójnego w cząsteczce wprowadza nowe rodzaje drgań: rozciąganie wiązania $\text{C}=\text{C}$, rozciąganie wiązań $\text{C}-\text{H}$ przy węglu alkenowym oraz zginanie tych wiązań w płaszczyźnie i poza nią.

W alkenach niesprężonych drgania rozciągające $\text{C}=\text{C}$ zazwyczaj objawiają się jako pasmo o średniej lub słabej intensywności w zakresie $1667\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$. Grupy winylowe dają pasma w pobliżu 1640 cm^{-1} , a alkeny bardziej podstawione wyżej, do ok. 1670 cm^{-1} . *Cis*-alkeny zwykle wykazują silniejsze pasma niż ich odpowiedniki typu *trans*. Gdy wiązanie podwójne znajduje się wewnątrz cząsteczki, absorpcja może być słabsza niż w przypadku wiązania końcowego.

Grupy zawierające atomy fluoru przy wiązaniu podwójnym mogą absorbować znacznie wyżej do około $1750\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$, natomiast podstawienie halogenami innymi niż fluor przesuwają pasma w kierunku niższych wartości liczby falowej.

Cykloalkeny

W cząsteczkach cyklicznych, naprężenie pierścienia wpływa na częstość absorpcji drgań C=C. W mniejszych pierścieniach, takich jak cyklobuten czy cyklopropen, obserwuje się przesunięcia częstości, czasem znaczne. Zastąpienie atomu wodoru grupą alkilową może dodatkowo zwiększyć te przesunięcia.

Egzocykliczne wiązania podwójne

W przypadku egzocyklicznych wiązań podwójnych częstość absorpcji wzrasta wraz ze zmniejszeniem rozmiaru pierścienia. Mniejsze pierścienie sprzyjają przesunięciu pasm ku wyższym częstościom.

Układy sprzężone

Dieny sprzężone mogą wykazywać dwa pasma rozciągające C=C przy ok. 1650 i 1600 cm^{-1} , jeśli cząsteczka jest niesymetryczna. W cząsteczkach symetrycznych obserwuje się zazwyczaj tylko jedno pasmo, drugie może być nieaktywne w podczerwieni.

Gdy alken jest sprzężony z grupą karbonylową lub aromatyczną, przesunięcie pasma C=C może być istotne. W sprzężeniu z karbonyłem częstość absorpcji maleje, a intensywność wzrasta – szczególnie w układach s-cis. Układy s-trans absorbują słabiej.

Układy skumulowane (alleny)

Alleny, posiadające dwa sąsiadujące wiązania podwójne, wykazują absorpcję w zakresie 2000-1900 cm^{-1} . Jest to efekt asymetrycznych drgań rozciągających tych wiązań i przypomina zachowanie egzocyklicznych wiązań C=C.

Drgania rozciągające C–H w alkenach

Pasmo rozciągające C–H w alkenach występuje powyżej 3000 cm^{-1} . Pasmo rozciągające C–H powyżej 3000 cm^{-1} jest charakterystyczne dla atomów wodoru przy atomach węgla sp^2 , występujących m.in. w alkenach, arenach oraz związkach heterocyklicznych. W przypadku grupy winylowej obserwuje się trzy pasma – dwa odpowiadają za drgania końcowych wiązań C–H, a trzecie za centralne.

Drgania zginające C–H w alkenach

Zginanie wiązań C–H alkenowych może zachodzić w płaszczyźnie wiązania lub poza nią. W płaszczyźnie pojawiają się pasma w okolicy 1416 cm^{-1} (np. dla grupy winylowej), a także w podobnym zakresie dla alkenów typu cis.

Najbardziej charakterystyczne dla alkenów są drgania zginające poza płaszczyznę, które pojawiają się między 1000 a 600 cm^{-1} . Są to często najsilniejsze pasma i są szczególnie dobrze widoczne dla grup winylowych, winyldenowych i struktur typu trans.

W alkenach obserwuje się silną absorpcję wachlarzową grup $=\text{CH}_2$ w zakresie około 850 cm^{-1} , czasem również nadtony.

Alkiny

Drgania rozciągające $\text{C}\equiv\text{C}$

Alkiny wykazują charakterystyczne pasmo rozciągające wiązanie potrójne $\text{C}\equiv\text{C}$ w zakresie $2260\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. W cząsteczkach symetrycznych (np. z dwoma identycznymi podstawnikami) pasmo to może nie być obecne w widmie IR ze względu na brak zmiany momentu dipolowego. Jednopodstawione alkiny dają wyraźne pasmo w zakresie $2140\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, natomiast dwupodstawione z różnymi podstawnikami absorbują nieco wyżej, przy $2260\text{--}2190\text{ cm}^{-1}$. Gdy podstawniki mają podobne właściwości fizykochemiczne, pasmo może być bardzo słabe lub niewidoczne. Terminalne wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ (czyli na końcu łańcucha) dają zazwyczaj wyraźniejsze pasma niż wiązania wewnętrzne. Intensywność pasma $\text{C}\equiv\text{C}$ wzrasta w obecności grup sprzężonych, takich jak karbonylowe.

Drgania rozciągające C–H

Dla jednopodstawionych alkinów (posiadających grupę $\equiv\text{C}\text{--H}$) charakterystyczne jest silne, wąskie pasmo w zakresie $3333\text{--}3267\text{ cm}^{-1}$. Pasma te są znacznie bardziej wyraźne niż w przypadku grup O–H lub N–H, ponieważ nie dochodzi tu do tworzenia wiązań wodorowych, które mogłyby je poszerzyć.

Drgania zginające C–H

Alkiny z końcową grupą C–H wykazują silne pasmo zginające w zakresie 700-610 cm^{-1} . Dodatkowo może pojawić się pierwszy nadton tych drgań jako słabe i szerokie pasmo w zakresie 1370-1220 cm^{-1} .

Węglowodory aromatyczne

Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Związki aromatyczne wykazują charakterystyczne pasma w podczerwieni, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Najbardziej wyraźne są pasma związane z drganiami zginającymi wiązań C–H poza płaszczyznę, które pojawiają się między 900 a 675 cm^{-1} . Drgania zginające C–H w płaszczyźnie są obserwowane w zakresie 1300-1000 cm^{-1} . Dodatkowo pojawiają się pasma drgań rozciągających wiązań C–C w pierścieniu, zazwyczaj w zakresie 1600-1400 cm^{-1} . Ich dokładne położenie zależy od rodzaju podstawników i może przyjmować postać dubletów.

Rozciągające drgania C–H pojawiają się w wyższym zakresie, pomiędzy 3100 a 3000 cm^{-1} . W zakresie 2000-1650 cm^{-1} można zauważyć słabe pasma nadtonów i tonów kombinacyjnych, których intensywność rośnie w próbkach o większej grubości.

Drgania zginające C–H poza płaszczyznę pierścienia są silnie uzależnione od liczby i rozmieszczenia sąsiadujących atomów wodoru. Pasma te są intensywne i można je łatwo rozpoznać. Ich obecność oraz położenie są użyteczne w określaniu typu podstawienia w pierścieniu. W dolnym zakresie widma (600-420 cm^{-1}) mogą również pojawić się pasma pochodzące od drgań zginających całego pierścienia poza jego płaszczyznę.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Związki zawierające więcej niż jeden pierścień aromatyczny mają widma zbliżone do związków jednopierścieniowych. Drgania rozciągające C–H i drgania szkieletowe pierścienia występują w tych samych zakresach, co wcześniej zostało opisane. Jednak dla WWA szczególnie istotne są pasma drgań zginających C–H poza płaszczyznę, pojawiające się w zakresie 900-675 cm^{-1} .

Częstość i liczba tych pasm są zależne od liczby sąsiednich atomów wodoru w poszczególnych pierścieniach. Na przykład, w niektórych izomerach naftalenu można zaobserwować charakterystyczne zestawy pasm, które odpowiadają różnym konfiguracjom atomów wodoru. Zmiana miejsca podstawienia powoduje zmianę układu pasm w tym zakresie. W wyniku złożonej struktury mogą również występować dodatkowe pasma, związane z drganiami całego układu pierścieniowego.

Alkohole i fenole

Alkohole i fenole wykazują charakterystyczne pasma w widmach w podczerwieni, związane głównie z drganiami rozciągającymi grupy O–H oraz C–O. Oba typy drgań są silnie uzależnione od obecności wiązań wodorowych. W rzeczywistości drgania rozciągające C–O oraz zginające O–H nie są niezależne, ponieważ ulegają sprzężeniu z drganiami sąsiednich grup chemicznych.

Wolne grupy hydroksylowe, które nie uczestniczą w wiązaniach wodorowych, pochłaniają promieniowanie w zakresie $3700\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$. Takie pasma można zaobserwować w fazie gazowej, w bardzo rozcieńczonych roztworach lub w przypadkach, gdy grupa OH jest osłonięta przestrzennie. W miarę zwiększania stężenia substancji rośnie udział wiązań wodorowych między cząsteczkami, co prowadzi do pojawienia się szerokiego pasma o niższej częstości, zazwyczaj w zakresie $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, przy jednoczesnym osłabieniu pasma wolnej grupy OH.

Drgania rozciągające C–O w alkoholach i fenolach powodują wyraźne pasma w zakresie $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. W przypadku alkoholi pierwszorzędowych, pasma te są powiązane z asymetrycznymi drganiami układu C–C–O, które są dodatkowo modulowane przez rozgałęzienie łańcucha węglowego lub obecność nienasycenia w sąsiedztwie grupy hydroksylowej.

Fenole

Fenole w stanie stałym wykazują charakterystyczne pasma w rejonie $1390\text{--}1330$ oraz $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, wynikające ze sprzężenia drgań zginających O–H z drganiami rozciągającymi C–O. Zazwyczaj pasmo o niższej częstości jest silniejsze, a położenie obu pasm może się przesuwąć, jeśli badana jest próbka w postaci ciekłej.

Drgania zginające O—H w płaszczyźnie występują w zakresie 1420-1330 cm^{-1} . W alkoholach pierwszo- i drugorzędowych są one sprzężone z wachlarzowymi drganiami C—H, co prowadzi do obecności dwóch pasm o małej wartości analitycznej. W alkoholach trzeciorzędowych, gdzie takie sprzężenie nie występuje, pojawia się pojedyncze pasmo, którego położenie zależy od siły wiązania wodorowego.

W zakresie 769-650 cm^{-1} pojawia się szerokie pasmo pochodzące od drgań zginających O—H poza płaszczyznę, co jest szczególnie widoczne w widmach w fazie ciekłej.

Etery

Charakterystyczne pasma eterów w widmach podczerwieni pochodzą głównie od drgań rozciągających układ C—O—C. Choć układ ten jest podobny do C—C—C, udział atomu tlenu powoduje większe zmiany momentu dipolowego, co skutkuje wyraźniejszymi pasmami. Te drgania często sprzęgają się z innymi w cząsteczce.

W eterach alifatycznych szczególnie dobrze widoczne jest pasmo asymetrycznych drgań rozciągających C—O—C w zakresie 1150-1085 cm^{-1} , najczęściej w okolicach 1125 cm^{-1} . Drgania symetryczne są zazwyczaj słabsze, ale lepiej widoczne w widmach Ramana.

W eterach cyklicznych sześciocłonowych pasma pojawiają się w podobnym zakresie co w strukturach acyklicznych. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru pierścienia pasma asymetryczne przesuwają się ku niższym wartościom, a symetryczne ku wyższym.

Obecność rozgałęzienia przy węglu sąsiadującym z tlenem może powodować rozszczepienie pasma C—O—C. Przykładem jest eter diizopropylowy, w którym obserwuje się kilka zbliżonych pasm.

W eterach alkiloarylowych pasma asymetryczne C—O—C występują wyżej, w zakresie 1275-1200 cm^{-1} , a symetryczne w pobliżu 1075-1020 cm^{-1} . Dla eterów winylowych silna absorpcja obserwowana jest odpowiednio w okolicach 1225-1200 cm^{-1} i 1075-1020 cm^{-1} . Efekty rezonansowe, zwłaszcza w układach aromatycznych lub winylowych, powodują przesunięcie pasm oraz wzmocnienie wiązania C—O.

W izomerach trans rezonans występuje efektywniej niż w cis, ze względu na korzystniejsze ustawienie przestrzenne, co wpływa na charakterystyczne cechy widma.

Etery winylowe wykazują również pasma pochodzące od drgań grupy $=C-H$, które w wyniku rezonansu są przesunięte ku niższym wartościom w porównaniu do standardowych alkenów.

Nadtlenki alkilowe

Nadtlenki alkilowe i arylove mają charakterystyczne pasmo absorpcji układu $C-C-O$ w zakresie $1198-1176\text{ cm}^{-1}$. Z kolei nadtlenki acylove i arylove dają dwa pasma związane z grupami karbonyłowymi, w zakresie $1818-1754\text{ cm}^{-1}$, będące wynikiem wzajemnego oddziaływania tych grup.

Epoksydy

Epoksydy mają charakterystyczne drgania symetryczne pierścienia, przypominające „oddychanie”, które występują w okolicach 1250 cm^{-1} . Drgania asymetryczne, w których jedno wiązanie się rozciąga, a drugie kurczy, pojawiają się między 950 a 810 cm^{-1} . Dodatkowe pasmo, związane z układem pierścieniowym, znajduje się między 840 a 750 cm^{-1} . Drgania rozciągające $C-H$ w epoksydach pojawiają się w zakresie $3050-2990\text{ cm}^{-1}$.

Ketonowe i aldehydowe grupy karbonyłowe

Ketony

Związki zawierające grupę karbonyłową takie jak ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe, estry, laktony, halogenki acylove, bezwodniki, amidy i laktamy wykazują silne pasmo absorpcji w zakresie $1870-1650\text{ cm}^{-1}$. Jest ono związane z drganiami rozciągającymi wiązanie $C=O$ i należy do najłatwiejszych do zidentyfikowania sygnałów w widmach IR ze względu na dużą intensywność, stosunkowo stałe położenie oraz brak konkurencyjnych pasm w tym obszarze.

Położenie tego pasma zależy od kilku czynników: stanu skupienia, elektronowych właściwości podstawników sąsiadujących z grupą karbonyłową, ich masy, możliwości tworzenia sprzężeń i wiązań wodorowych, a także od naprężeń wynikających z budowy pierścieni. Analiza tych zależności pozwala wnioskować o chemicznym otoczeniu grupy $C=O$.

Jako punkt odniesienia przyjmuje się wartość 1715 cm^{-1} , odpowiadającą absorpcji czystego, nasyconego ketonu alifatycznego określaną jako częstość „normalna”. Różne czynniki mogą powodować zarówno przesunięcie tego pasma ku wyższym, jak i ku niższym wartościom.

Wpływ rozpuszczalnika również ma znaczenie: rozpuszczalniki niepolarne zwykle powodują niewielkie przesunięcie pasma ku wyższym częstościom, natomiast polarne – w przeciwną stronę. Zmiana ta nie przekracza zazwyczaj 25 cm^{-1} .

Jeśli w cząsteczce podstawnik alkilowy zostanie zastąpiony heteroatomem, położenie pasma $\text{C}=\text{O}$ zależy od charakteru oddziaływań elektronowych - efekt indukcyjny może podwyższyć częstość, a rezonansowy ją obniżyć.

Układy zawierające sprzężone wiązania często przyjmują konformacje planarno-sprężone. Gdy taka konformacja nie jest zaburzona przez efekty przestrzenne, sprzężenie jest silniejsze. W ketonach α,β -nienasyconych mogą występować formy *s-cis* i *s-trans*, a każda z nich daje osobne pasmo w widmie. Dodatkowo, sprzężenie $\text{C}=\text{C}$ z grupą $\text{C}=\text{O}$ przesuną pasmo wiązania podwójnego ku niższym częstościom, a jego intensywność zwykle wzrasta - szczególnie w formie *s-cis*.

Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe również wpływają na pasmo karbonylowe. Na przykład, dla ketonu etylo-metylowego w czystej postaci pasmo to znajduje się przy 1715 cm^{-1} , a w 10% roztworze w metanolu przesuną się do 1706 cm^{-1} .

β -Diketony występują w postaci mieszaniny form ketonowej i enolowej. Enolowa forma nie daje typowego pasma karbonylowego, ale charakteryzuje się szerokim i intensywnym pasmem w zakresie $1640\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Jest to efekt silnego rezonansu i utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Z kolei α -diketony, mimo że formalnie zawierają sprzężone grupy karbonylowe, zazwyczaj dają tylko jedno pasmo w zakresie typowym dla zwykłych ketonów. Dzieje się tak dlatego, że rezonans pomiędzy grupami $\text{C}=\text{O}$ jest nieefektywny ze względu na niekorzystne rozmieszczenie ładunków na atomach tlenu. Dlatego diacetyl absorbuje przy 1718 cm^{-1} , a dibenzoil przy 1681 cm^{-1} czyli bez typowego rozszczepienia pasm.

W chinonach, które zawierają dwie grupy karbonylowe w tym samym pierścieniu, absorpcja zachodzi w zakresie $1690\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$. Gdy grupy te znajdują się w osobnych pierścieniach i są oddalone, pasmo przesuwają się jeszcze niżej do zakresu $1655\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$.

W ketonach zawierających atom chloru w α -pozycji (α -chloroketony), możliwe są różne konformacje, które wpływają na pozycję pasma $\text{C}=\text{O}$. Jeśli atom Cl znajduje się blisko atomu tlenu karbonylowego, powstaje tzw. efekt pola, który wzmacnia wiązanie $\text{C}=\text{O}$ i powoduje przesunięcie pasma do wyższej częstości ok. 1745 cm^{-1} . W konformacji, gdzie chlor i tlen są dalej od siebie, pasmo to pojawia się przy niższej wartości ok. 1725 cm^{-1} .

W związkach cyklicznych, częstość pasma karbonylowego zależy od wielkości pierścienia. W małych, naprzężonych pierścieniach kąt wiązań jest mniejszy niż 120° , co zwiększa energię potrzebną do rozciągania wiązania $\text{C}=\text{O}$ i skutkuje wyższą częstością drgań. Stąd cykloheptanon absorbuje przy 1709 cm^{-1} , cykloheksanon przy 1715 cm^{-1} , cyklopentanon przy 1751 cm^{-1} , a cyklobutanon przy 1775 cm^{-1} .

Poza głównym pasmem $\text{C}=\text{O}$, ketony wykazują też umiarkowane pasma w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, które są związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}$ oraz zginającymi układu $\text{C}\text{--}\text{C}(=\text{O})\text{--}\text{C}$. W przypadku alifatycznych ketonów pasma te występują zwykle między 1230 a 1100 cm^{-1} , natomiast dla ketonów aromatycznych przesuwają się ku górnemu zakresowi tego przedziału.

Aldehydy

Drgania rozciągające $\text{C}=\text{O}$

Grupa karbonylowa aldehydów absorbuje promieniowanie IR przy nieco wyższej częstości niż w odpowiadających im ketonach metylowych. Dla prostych aldehydów alifatycznych pasmo to znajduje się zwykle w zakresie $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$.

Zmiany strukturalne w cząsteczce wpływają na położenie tego pasma w podobny sposób, jak w przypadku ketonów. Na przykład, obecność silnie elektroujemnego podstawnika przy atomie węgla α zwiększa częstość absorpcji. Dla porównania: aldehyd octowy absorbuje przy 1730 cm^{-1} , natomiast aldehyd trichlorooctowy przy 1768 cm^{-1} .

Sprężenie grupy karbonylowej z układem wiązań podwójnych obniża jej częstość absorpcji. Aldehydy α,β -nienasycone oraz aldehyd benzoesowy wykazują pasma w zakresie 1710-1685 cm^{-1} . Jeżeli cząsteczka umożliwia utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, jak np. w aldehydzie salicylowym, częstość przesuwa się jeszcze niżej - nawet do około 1666 cm^{-1} .

Niektóre dialdehydy, jak glioksal, mimo że zawierają dwie grupy karbonylowe, wykazują tylko jedno pasmo absorpcji w okolicach wartości typowej dla pojedynczych aldehydów, bez wyraźnego przesunięcia.

Drgania rozciągające C—H

Większość aldehydów wykazuje charakterystyczne pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązanie C—H przy atomie węgla karbonylowego. Obserwuje się je w zakresie 2830-2695 cm^{-1} jako dwa pasma o średniej intensywności. Obecność dwóch pasm wynika z rezonansu Fermiego czyli zjawiska polegającego na nakładaniu się podstawowego drgania rozciągającego z nadtonem drgania zginającego, które zwykle pojawia się w okolicy 1390 cm^{-1} .

Jeśli w aldehydzie drganie zginające C—H leży wyraźnie poza tym obszarem, obserwuje się zazwyczaj tylko jedno pasmo rozciągające. W niektórych aldehydach aromatycznych zawierających silnie elektroujemne grupy w pozycji orto, pasma C—H mogą pojawić się nawet w okolicy 2900 cm^{-1} .

Pojawienie się średnio intensywnego pasma w okolicy 2720 cm^{-1} , które występuje łącznie z pasmem karbonylowym, jest uważane za dowód obecności grupy aldehydowej.

Kwasy karboksylowe

Drgania rozciągające O—H

W stanie ciekłym, stałym oraz w stężonych roztworach niepolarnych rozpuszczalników, kwasy karboksylowe występują głównie w postaci dimerów, tworząc silne wiązania wodorowe. Taka forma asocjacji wynika z udziału struktur rezonansowych, które stabilizują układ dwóch cząsteczek połączonych wzajemnymi wiązaniami wodorowymi.

Wskutek tych oddziaływań pasmo drgań rozciągających grupy hydroksylowej przesuwa się znacząco ku niższym częstościom i staje się bardzo szerokie. Typowy zakres tego pasma to 3300-2500 cm^{-1} , z maksimum w pobliżu 3000 cm^{-1} . Często nakłada się ono na inne pasma (np. C–H), przez co te ostatnie mogą być trudne do zauważenia.

W bardzo rozcieńczonych roztworach niepolarnych lub w fazie gazowej można zaobserwować również pasmo „wolnej” grupy OH przy ok. 3520 cm^{-1} , ale w typowych warunkach laboratoryjnych jest ono niewidoczne.

Kwasy mogą również oddziaływać z rozpuszczalnikami zawierającymi wolne pary elektronowe (np. etery), co prowadzi do powstawania wiązań wodorowych. W takich układach pasmo O–H występuje w okolicy 3100 cm^{-1} .

Drgania rozciągające C=O

Pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O w kwasach są bardzo intensywne i silniejsze niż analogiczne pasma dla ketonów. W przypadku monomerów nasyconych kwasów alifatycznych pojawiają się one w okolicach 1760 cm^{-1} .

Dla dimerów, które są najczęściej spotykaną formą, absorpcja C=O przesuwa się ku niższym częstościom (1720-1706 cm^{-1}), co jest skutkiem rezonansu i osłabienia wiązania w wyniku wiązań wodorowych. Dla tych układów aktywne są tylko drgania asymetryczne.

Wewnętrzne wiązanie wodorowe, jeśli występuje, jeszcze silniej obniża częstość absorpcji C=O niż klasyczne, międzycząsteczkowe wiązania. Przykładowo, kwas salicylowy wykazuje pasmo przy 1665 cm^{-1} , a kwas *p*-hydroksybenzoesowy przy 1680 cm^{-1} .

Jeśli grupa karbonylowa jest sprzężona z wiązaniem podwójnym, jak w kwasach α,β -nienasyconych lub arylowych, obserwuje się jedynie niewielkie przesunięcie pasma C=O. Typowo, dimer takich związków absorbuje w zakresie 1710-1680 cm^{-1} .

Wprowadzenie elektroujemnego podstawnika w pozycję α , na przykład halogenu, powoduje niewielki wzrost częstości absorpcji C=O o około 10-20 cm^{-1} . W takich przypadkach mogą pojawić się dwa pasma karbonylowe, co wynika z obecności różnych konformacji cząsteczki. Wyższa wartość odpowiada sytuacji, w której halogen znajduje się blisko grupy C=O.

Drgania rozciągające C–O i zginające O–H

W widmach kwasów karboksylowych obserwuje się także pasma odpowiadające innym charakterystycznym drganiom. W zakresie 1320-1210 cm^{-1} występują pasma drgań rozciągających C–O, a w zakresie 1440-1395 cm^{-1} - pasma zginające grupy OH. Te dwa obszary mogą być częściowo sprzężone ze sobą, a także z drganiami grup CH, jeśli sąsiadują z grupą karbonylową.

W przypadku dimerów, pasmo C–O przyjmuje często postać silnego dubletu w zakresie 1315-1280 cm^{-1} , co jest szczególnie dobrze widoczne w długołańcuchowych kwasach tłuszczowych.

Z kolei pasmo zginające grupy C–O–H poza płaszczyznę, charakterystyczne dla dimerów, pojawia się w pobliżu 920 cm^{-1} . Jest ono średnio intensywne, dość szerokie i bardzo charakterystyczne dla tej klasy związków.

Anion karboksylanowy

Anion karboksylanowy charakteryzuje się obecnością dwóch sprzężonych wiązań o budowie pośredniej pomiędzy klasycznym wiązaniem C=O a wiązaniem C–O. Taka struktura rezonansowa prowadzi do pojawienia się dwóch charakterystycznych pasm w widmie IR.

Pierwsze z nich, intensywne, związane jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi i pojawia się w zakresie 1650-1550 cm^{-1} . Drugie pasmo, słabsze, pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających i występuje w okolicy 1400 cm^{-1} .

Obserwacja tych dwóch pasm może posłużyć jako potwierdzenie, że dana grupa karboksylowa przeszła w formę zjonizowaną. Przemianę tę można osiągnąć w warunkach laboratoryjnych, dodając trzeciorzędową aminę (np. trietyloaminę) do roztworu kwasu karboksylowego w odpowiednim rozpuszczalniku. W wyniku reakcji powstaje anion karboksylanowy, który wykazuje opisane wyżej pasma charakterystyczne, a dodatkowo traci pasmo odpowiadające grupie O–H. W takim układzie może się też pojawić dodatkowe pasmo związane z obecnością grupy amoniowej, zazwyczaj w zakresie 2700-2200 cm^{-1} .

Estry i laktony

Estry i laktony charakteryzują się obecnością dwóch silnych pasm absorpcyjnych: jednego przypisanego drganiom rozciągającym wiązanie C=O, a drugiego związanego z drganiami C—O. W porównaniu do ketonów, pasmo karbonylowe w estrach występuje przy wyższej częstotliwości. Jest to efekt działania atomu tlenu, który przyciąga elektrony i wzmacnia wiązanie C=O (tzw. efekt indukcyjny).

Drgania rozciągające C=O

Typowy zakres pasma C=O dla nasyconych estrów alifatycznych (poza mrówczanami) mieści się w przedziale 1750-1735 cm^{-1} . Dla mrówczanów, estrów α,β -nienasyconych i benzoesanów pasmo to występuje nieco niżej: w zakresie 1730-1715 cm^{-1} . Rozszerzone sprzężenie w cząsteczce nie wpływa znacząco na pozycję pasma C=O.

W estrach winylowych i fenylowych, gdzie układ nienasycony sąsiaduje z grupą C—O—, obserwuje się wyraźny wzrost częstotliwości karbonylowej (np. do około 1776 cm^{-1}) oraz jednocześnie obniżenie częstotliwości pasma C—O. Dodatkowo, podstawienie halogenu w pozycji α również zwiększa częstotliwość pasma C=O – jak np. w przypadku trichlorooctanu etylu.

W związkach zawierających dwie grupy karbonylowe (np. szczawiany, α -oksoestry), gdzie brak jest sprzężenia między grupami C=O, obserwuje się typowy zakres pasma: 1755-1740 cm^{-1} . Natomiast w β -oksoestrach, które mogą tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z grupą enolową, pojawia się dodatkowe pasmo w okolicy 1650 cm^{-1} .

Laktony wykazują podobne zachowania: β -laktony (pierścienie czteroczłonowe) absorbują w podobnym zakresie co proste estry. Jeśli wiązanie nienasycone sąsiaduje z atomem tlenu grupy —O—, powoduje to wzrost częstotliwości pasma C=O, natomiast gdy sąsiaduje z samą grupą C=O – częstotliwość się obniża. Niektóre laktony (np. α -pirony) wykazują dwa pasma karbonylowe w zakresie 1775–1715 cm^{-1} , co może być związane z rezonansem Fermiego.

Laktony pięcioczłonowe (γ -laktony) absorbują przy wyższych wartościach niż inne estry tj. zwykle między 1795 a 1760 cm^{-1} .

W nienasyconych laktonach, w których wiązanie podwójne sąsiaduje z atomem tlenu, pojawia się dodatkowe intensywne pasmo C=C w zakresie 1685-1660 cm^{-1} .

Drgania rozciągające C—O

Drgania rozciągające wiązanie C—O w estrach składają się z dwóch rodzajów sprzężonych drgań: C—C(=O)—O i O—C—C. Większe znaczenie mają te pierwsze, czyli związane bezpośrednio z grupą karbonylową. Typowy zakres dla obu rodzajów pasm mieści się między 1300 a 1000 cm^{-1} , jednak pasma symetryczne są zwykle słabe i mniej istotne.

W estrach nasyconych (z wyjątkiem octanów) silne pasmo C—C(=O)—O występuje w zakresie 1210–1163 cm^{-1} . W wielu przypadkach ma ono większą intensywność niż samo pasmo C=O. Dla octanów nasyconych alkoholi wartość ta przesuwa się do ok. 1240 cm^{-1} . Estry winylowe i fenyłowe dają to pasmo przy niższych częstościach od ok. 1190 do 1140 cm^{-1} .

W estrach α,β -nienasyconych kwasów obserwuje się multiplet w zakresie 1300–1160 cm^{-1} . Estry kwasów aromatycznych mają wyraźne pasma między 1310 a 1250 cm^{-1} . Laktony wykazują podobne drgania C—O w zakresie 1250-1111 cm^{-1} .

W przypadku drugiego typ pasma: O—C—C, czyli drgania rozciągające wiązanie między tlenem a węglem „alkoholowym”, jego pozycja zależy od rodzaju alkoholu. W estrach alkoholi pierwszorzędowych pojawiają się one między 1164 a 1031 cm^{-1} , a dla alkoholi drugorzędowych około 1100 cm^{-1} . Aromatyczne estry alkoholi pierwszorzędowych absorbują w okolicy 1111 cm^{-1} .

Estry metylowe długołańcuchowych kwasów tłuszczowych charakteryzują się trzema pasmami w pobliżu 1250, 1205 i 1175 cm^{-1} , z czego ostatnie jest najsilniejsze.

Halogenki kwasowe w widmach IR

Halogenki kwasowe charakteryzują się intensywnym pasmem absorpcyjnym pochodzącym od drgań rozciągających wiązanie C=O. W przypadku chlorków kwasowych, które nie są sprzężone z układem wiązań podwójnych, pasmo to pojawia się zazwyczaj w zakresie 1815-1785 cm^{-1} . Fluorki kwasowe wykazują jeszcze wyższą częstość, dla przykładu fluorek acetylu w fazie gazowej absorbuje blisko 1869 cm^{-1} .

Gdy halogenek kwasowy jest sprzężony z układem nienasyconym lub pierścieniem aromatycznym, obserwuje się nieznaczne obniżenie częstości absorpcji. Jest to związane z efektem rezonansu, który osłabia wiązanie C=O i zmniejsza jego sztywność. Aromatyczne chlorki kwasowe zazwyczaj absorbują silnie w zakresie 1800-1770 cm^{-1} .

Czasami w widmach chlorków pochodnych kwasów aromatycznych pojawia się dodatkowe, słabsze pasmo w zakresie 1750-1735 cm^{-1} . Może być ono wynikiem rezonansu Fermiego, zjawiska, w którym podstawowe pasmo absorpcyjne nakłada się z nadtonem niższego drgania, co prowadzi do powstania dodatkowego piku.

Bezwodniki kwasów karboksylowych

Drgania rozciągające C=O

Bezwodniki kwasowe charakteryzują się występowaniem dwóch pasm drgań rozciągających wiązanie C=O - jedno odpowiada drganiom asymetrycznym, drugie symetrycznym. Dla nasyconych bezwodników o budowie acyklicznej typowe są pasma w okolicy 1818 i 1750 cm^{-1} . W przypadku związków sprzężonych z układami nienasyconymi obserwuje się przesunięcie tych pasm do niższych częstości czyli odpowiednio około 1775 i 1720 cm^{-1} . Obniżenie to jest wynikiem rezonansu, który zmniejsza sztywność wiązania karbonylowego. Z dwóch pasm bardziej intensywne jest zwykle to o wyższej częstości.

Cykliczne bezwodniki o pierścieniu pięcioczłonowym, ze względu na naprężenie pierścienia, wykazują absorpcję przesuniętą ku wyższym częstościom, w okolicy 1865 i 1782 cm^{-1} . Ponadto pasmo o niższej częstości (czyli przy dłuższej fali) jest zazwyczaj silniejsze.

Drgania rozciągające C—O

W widmach bezwodników obecne są również silne pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania typu C—C—O—C—C. Dla niesprzężonych bezwodników o budowie liniowej typowe jest pasmo w okolicach 1047 cm^{-1} .

Cykliczne bezwodniki kwasowe wykazują dodatkowe pasma w zakresie 952–909 cm^{-1} oraz 1299–1176 cm^{-1} . Dla porównania, bezwodnik octowy absorbuje w tym zakresie przy około 1125 cm^{-1} .

Bezwodniki aromatyczne mają podobną charakterystykę, a ich widma również zawierają opisywane pasma.

Amidy i laktamy

Amidy charakteryzują się obecnością charakterystycznego pasma karbonylowego, nazywanego I pasmem amidowym. Jego pozycja zależy od tego, w jakim stopniu dana cząsteczka tworzy wiązania wodorowe, a więc także od stanu fizycznego próbki.

W pierwszorzędowych amidach występują dwa pasma drgań rozciągających wiązanie N–H, które odpowiadają drganiom symetrycznym i asymetrycznym. W drugorzędowych amidach oraz w laktamach obserwuje się tylko jedno takie pasmo. W obu przypadkach wiązania wodorowe powodują obniżenie częstości absorpcji, choć efekt ten jest słabszy niż w przypadku wiązań O–H. Często pasma N–H i O–H mogą się na siebie nakładać, co utrudnia ich rozróżnienie.

Dodatkowo, w widmach pierwszo- i drugorzędowych amidów pojawia się drugie pasmo amidowe (tzw. II pasmo amidowe) w zakresie 1650-1515 cm^{-1} . Wynika ono ze sprzężenia drgań zginających N–H z innymi drganiami w cząsteczce i występuje tylko wtedy, gdy grupa amidowa ma geometrię trans. Ponadto, dla pierwszorzędowych i drugorzędowych amidów obecne są szerokie pasma wachlarzowe (N–H poza płaszczyznę) w zakresie 800-666 cm^{-1} .

Drgania N–H

W roztworach rozcieńczonych amidy pierwszorzędowe wykazują dwa średnio intensywne pasma przy około 3250 i 3400 cm^{-1} . W stanie stałym są one przesunięte do ok. 3350 i 3180 cm^{-1} . Drugorzędowe amidy dają pojedyncze pasmo N–H, które może pojawiać się w zakresie 3500-3400 cm^{-1} w roztworze, lub w zakresie 3330-3060 cm^{-1} w stanie stałym. Powstawanie dimerów i polimerów amidowych wpływa na złożoność tych pasm.

Drgania C=O (I pasmo amidowe)

Grupa karbonylowa w amidach absorbuje przy niższych częstościach niż w typowych związkach karbonylowych z powodu rezonansu. Położenie tego pasma zależy od obecności wiązań wodorowych oraz od środowiska chemicznego. W stanie stałym amidy pierwszorzędowe absorbują w rejonie ok. 1650 cm^{-1} , natomiast w roztworach rozcieńczonych tj. w okolicach 1690

cm^{-1} . Drugorzędowe amidy wykazują pasma w zakresie $1640\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, a dla anilidów może to być nawet do 1700 cm^{-1} ze względu na rezonans z pierścieniem aromatycznym.

W przypadku trzeciorzędowych amidów, które nie mogą tworzyć wiązań wodorowych, częstość absorpcji $\text{C}=\text{O}$ nie zależy od stanu fizycznego próbki i mieści się w zakresie $1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$. Jednak w obecności rozpuszczalników ze skłonnością do tworzenia wiązania wodorowego z atomem tlenu obserwuje się niewielkie przesunięcia tego pasma.

Grupy elektronoujemne przy atomie azotu mogą zwiększać częstość drgań $\text{C}=\text{O}$, ponieważ konkurują z tlenem o parę elektronową azotu, wzmacniając wiązanie $\text{C}=\text{O}$.

Drgania N-H zginające (II pasmo amidowe)

Pierwszorzędowe amidy wykazują ostre pasmo zginające N-H (II pasmo amidowe) w zakresie $1655\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ w ciałach stałych i $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ w roztworach rozcieńczonych. Czasami może być ono przykryte przez I pasmo amidowe. W stężonych roztworach pojawiają się często złożone układy pasm wynikające z obecności różnych form cząsteczek.

Drugorzędowe amidy w stanie stałym absorbują w zakresie $1570\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$, natomiast w roztworach rozcieńczonych w okolicy $1550\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$. Pochodzące od nich pasma są efektem sprzężenia z drganiami rozciągającymi wiązanie C-N . Dodatkowe, słabsze pasmo w okolicach 1250 cm^{-1} także wynika z tych interakcji.

Inne drgania

Dla amidów pierwszorzędowych w pobliżu 1400 cm^{-1} występują drgania rozciągające C-N . Dodatkowo, zarówno pierwszo- jak i drugorzędowe amidy wykazują szerokie pasmo wachlarzowe N-H poza płaszczyznę, w zakresie $800\text{-}666\text{ cm}^{-1}$.

Laktamy

Laktamy o średnim rozmiarze pierścienia często przyjmują konformację *s-cis*. W stanie stałym silnie absorbują w zakresie ok. 3200 cm^{-1} z powodu obecności grupy N-H . Częstość ta nie zmienia się znacząco przy rozcieńczaniu, ponieważ forma *s-cis* pozostaje stabilna nawet przy niskim stężeniu.

Częstość drgań C=O w laktamach zależy od wielkości pierścienia. Laktamy z sześciocłonowym lub większym pierścieniem absorbują w pobliżu 1650 cm^{-1} . Pięcicłonowe laktamy absorbują w zakresie $1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, a czterocłonowe (β -laktamy) w zakresie $1760\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$. Połączenie pierścienia laktamowego z innym pierścieniem może zwiększyć częstość absorpcji nawet o $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$.

Większość laktamów nie wykazuje pasma w okolicach 1550 cm^{-1} , które jest typowe dla transkonformacji w acyklicznych amidach drugorzędowych. Obecność wachlarzowych drgań N–H poza płaszczyznę powoduje dodatkowe pasmo w zakresie $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Aminy

Drgania rozciągające N–H

Aminy pierwszorzędowe w rozcieńczonych roztworach wykazują dwa słabe pasma w rejonie 3500 i 3400 cm^{-1} , które odpowiadają odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grupy N–H. Aminy drugorzędowe dają pojedyncze słabe pasmo w zakresie $3350\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$. W obecności wiązań wodorowych pasma te przesuwają się w stronę niższych częstości (dłuższych fal). Są wtedy zazwyczaj ostrzejsze, ale słabsze niż odpowiadające im pasma grup O–H.

W ciekłych próbkach amin pierwszorzędowych obserwuje się absorpcję w zakresach $3400\text{--}3300$ oraz $3330\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$. Aminy aromatyczne wykazują te pasma przy nieco wyższych częstościach. Zarówno pierwszorzędowe, jak i drugorzędowe aminy w stanie ciekłym mogą wykazywać dodatkowe osłabione pasmo po stronie niższych częstości, wynikające z nadtonu drgań zginających N–H, wzmocnionego przez rezonans Fermiego. Aminy trzeciorzędowe nie wykazują pasm rozciągających N–H.

Drgania zginające N–H

W przypadku amin pierwszorzędowych pasma zginające N–H (tzw. nożycowe) występują w zakresie $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ i mogą mieć średnią lub dużą intensywność. Obecność wiązań wodorowych przesuwają te pasma ku wyższym częstościom. Drugorzędowe aminy alifatyczne rzadko

wykazują to pasmo, natomiast w aminach aromatycznych drugorzędowych może być ono widoczne w pobliżu 1515 cm^{-1} .

Dodatkowo, zarówno aminy pierwszo-, jak i drugorzędowe w stanie ciekłym mogą wykazywać szerokie pasmo w zakresie $909\text{--}666\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od wachlarzowych drgań grupy N–H. Położenie tego pasma zależy od siły i liczby wiązań wodorowych.

Drgania rozciągające C–N

Pasma rozciągające C–N pojawiają się w widmach IR amin alifatycznych w zakresie $1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Ich intensywność jest zwykle średnia lub niska i zależy od typu aminy oraz rodzaju podstawnika przy atomie węgla sąsiadującym z grupą aminową. Pasma te powstają w wyniku sprzężenia drgań C–N z innymi drganiami rozciągającymi w cząsteczce.

W aminach aromatycznych pasma te pojawiają się w wyższym zakresie od 1342 do 1266 cm^{-1} i są wyraźniejsze. Wyższa częstość tych pasm wynika z rezonansu, który wzmacnia wiązanie C–N poprzez oddziaływanie z pierścieniem aromatycznym.

Sole amoniowe

Drgania rozciągające N–H

Jon amoniowy wykazuje silne, szerokie pasmo absorpcji w zakresie od 3300 do 3030 cm^{-1} , związane z drganiami rozciągającymi wiązania N–H. Dodatkowo obserwuje się pasmo kombinacyjne w przedziale od 2000 do 1710 cm^{-1} .

Sole amin pierwszorzędowych charakteryzują się silną absorpcją w zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, odpowiadającą drganiom rozciągającym grupy NH_3^+ (zarówno asymetrycznym, jak i symetrycznym). Oprócz tego pojawia się wielopasmowy sygnał o średniej intensywności między 2800 a 2000 cm^{-1} , z wyraźnym pikiem w pobliżu 2000 cm^{-1} .

Sole amin drugorzędowych wykazują silne pasma w zakresie $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, również o charakterze multipletowym, rozciągającym się aż do ok. 2270 cm^{-1} . Obserwuje się też pasmo średniej intensywności w rejonie ok. 2000 cm^{-1} .

Sole amin trzeciorzędowych absorbują przy niższych liczbach falowych w zakresie 2700-2250 cm^{-1} niż sole pierwszo- i drugorzędowe. W przypadku czwartorzędowych soli amoniowych nie występują pasma drgań rozciągających N–H, ponieważ nie zawierają one wiązania N–H.

Drgania zginające N–H

Jon amoniowy wykazuje silne, szerokie pasmo drgań zginających w okolicach 1430 cm^{-1} .

W solach amin pierwszorzędowych grupy NH_3^+ absorbują w zakresie 1600-1575 cm^{-1} oraz 1550-1505 cm^{-1} . Pasma te są związane z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami zginającymi, podobnymi do tych obserwowanych dla grup CH_3 .

Sole amin drugorzędowych wykazują pasmo zginające w zakresie 1620-1560 cm^{-1} . W przypadku soli amin trzeciorzędowych drgania zginające N–H są bardzo słabe i zazwyczaj nie mają większego znaczenia analitycznego.

Wskazówki przy analizie nieznanego widma IR

Interpretację widma IR najlepiej rozpocząć od poszukiwania najsilniejszych i najbardziej charakterystycznych pasm, które zazwyczaj wynikają z obecności grup funkcyjnych. Drgania rozciągające wiązania C=O i O–H są zwykle najsilniejsze i najłatwiejsze do wykrycia.

Wysokie częstotliwości (ponad 3000 cm^{-1}) mogą wskazywać na obecność wiązań N–H, O–H lub alkenowych i aromatycznych C–H. Obszar 1800-1600 cm^{-1} to główny rejon wiązań podwójnych: C=O, C=C, N=O. Zakres 1500-1300 cm^{-1} to tzw. „region odcisków palców” (*ang. fingerprint region*), gdzie obserwuje się złożone drgania różnych grup, ale o mniejszej przydatności diagnostycznej bez kontekstu.

Obecność i liczba pasm, ich intensywność, szerokość i dokładna pozycja pozwalają na określenie, czy dana grupa funkcyjna występuje i w jakim otoczeniu chemicznym się znajduje. W analizie pomocne jest także porównanie widma z widmami znanych związków.

Literatura (ACS):

1. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*; PWN: Warszawa, Polska, 2008.
2. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Snyder, S. A. *Chemia organiczna*, tom 1 i 2; PWN: Warszawa, Polska, 2022.
3. Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. *Chemia fizyczna*; PWN: Warszawa, Polska, 2022.